

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA FATIMA ROCHA

**PIRÓLISE DO RESÍDUO DE VINAGRE DE MAÇÃ POR TERMOGRAVIMETRIA:
UM ESTUDO CINÉTICO CONSIDERANDO O PROCESSO EM ÚNICA ETAPA E
MÚLTIPLAS ETAPAS**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

LARISSA FATIMA ROCHA

**PIRÓLISE DO RESÍDUO DE VINAGRE DE MAÇÃ POR TERMOGRAVIMETRIA:
UM ESTUDO CINÉTICO CONSIDERANDO O PROCESSO EM ÚNICA ETAPA E
MÚLTIPLAS ETAPAS**

**PYROLYSIS OF VINEGAR APPLE WASTE BY THERMOGRAVIMETRY: A
KINETIC STUDY CONSIDERING THE SINGLE AND MULTIPLE STEP PROCESS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico

Coorientador: Dr. José Luiz Francisco Alves

FRANCISCO BELTRÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LARISSA FATIMA ROCHA

**PIRÓLISE DO RESÍDUO DE VINAGRE DE MAÇÃ POR TERMOGRAVIMETRIA:
UM ESTUDO CINÉTICO CONSIDERANDO O PROCESSO EM ÚNICA ETAPA E
MÚLTIPLAS ETAPAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 09 de dezembro de 2021.

Michele Di Domenico
Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

José Luiz Francisco Alves
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Douglas Junior Nicolin
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2021

Dedico este trabalho aos meus pais, Sandra e
Airton, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida e pela resiliência, para chegar ao final de mais um ciclo.

Agradeço aos meus pais, Sandra e Airton, por não medirem esforços para que eu pudesse chegar aonde eu cheguei. Sem vocês, eu não seria nada. A minha família, que sempre torceu por mim, por todos os momentos de ausência, em especial a minha avó Nilza.

Aos meus colegas de curso e da UTFPR-FB, que se fizeram presentes em tantos momentos da graduação, desde noites de estudos a noites de festa, em especial a minha dupla Karla.

Aos meus amigos de longa data Daniele, Rangel, Júlia e Amanda, por mesmo distante sempre acreditarem e me apoiarem na busca dos meus sonhos. A minha amiga Thamiris, por estar sempre comigo, sempre me incentivando a ser minha melhor versão. A minha amiga Thayná, por ter segurado minha mão em tantos momentos dessa trajetória.

A minha orientadora, Dr.^a Michele Di Domenico, por ser tão paciente e dedicada a pesquisa, obrigada por todo o aprendizado desses quase três anos de trabalho. Ao meu coorientador Dr. José Luiz Francisco Alves, por todas as contribuições.

A Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco, pelas análises de TGA e MEV realizadas.

A todos os professores da UTFPR-FB, em especial aos professores do Departamento de Engenharia Química, por todo conhecimento transmitido durante minha formação.

Agradeço a todas as pessoas que passaram pela minha vida, pois cada uma me fez melhor e contribuiu para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

As grandes transformações climáticas alertam sobre a necessidade de renovação da matriz energética. Para isso, é fundamental focar no uso de fontes renováveis de energia, como por exemplo, a biomassa, que apresentam menor emissão de gases de efeito estufa. O alto descarte de resíduos oriundos da produção agrícola e agroindustrial tem motivado o interesse no aproveitamento de biomassas residuais, em especial, o bagaço do vinagre de maçã. Nesse trabalho, buscou-se caracterizar físico-quimicamente e avaliar o potencial energético da biomassa de bagaço de maçã (BM) por meio do processo de pirólise em analisador termogravimétrico. O bagaço do vinagre de maçã apresentou baixo teor de cinzas, elevado teor de voláteis e carbono, além de um alto poder calorífico superior (PCS) de 18,19 MJ kg⁻¹. A pirólise foi realizada em quatro razões de aquecimento, até a temperatura final de 900 °C. Por possuir uma composição bem diversificada, o BM foi avaliado pela cinética de pirólise considerando as abordagens de única etapa e de múltiplas etapas. A energia de ativação (E_a) foi obtida a partir de métodos isoconversionais integrais e diferenciais (FR, FWO, KAS e STK) e o fator pré-exponencial (A) foi obtido pelo método de Kissinger. O mecanismo de única etapa resultou em valores de E_a na faixa de 165-183 kJ mol⁻¹ e de A acima de 1,25·10¹⁶ min⁻¹. Todos os métodos isoconversionais forneceram valores de coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,9993, indicando um ótimo ajuste aos dados experimentais de pirólise do BM. O mecanismo de múltiplas etapas foi estudado por deconvolução associado ao método de STK, fornecendo boa aproximação do comportamento térmico complexo da biomassa (com $R^2 > 0,95$). As curvas obtidas por deconvolução representaram os dados experimentais de forma satisfatória, indicando a presença de quatro pseudo-componentes: pseudo-extrativos, pseudo-hemicelulose, pseudo-celulose e pseudo-lignina. O mecanismo em múltiplas etapas resultou em valores médios de E_a na faixa de 135-895 kJ mol⁻¹ e de A acima de 3,90·10¹⁴ min⁻¹. Associados aos resultados de caracterização físico-química, quando comparados à literatura, os resultados advindos desde trabalho indicam que o bagaço de maçã possui potencial de aplicação no processo de pirólise para produção de bioenergia.

Palavras-chave: pirólise; biomassa; análise cinética; única etapa; múltiplas etapas.

ABSTRACT

The great climate changes alert about the need to renew the energy matrix. For this, it is essential to focus on using renewable energy sources, such as biomass, which present lower greenhouse gas emissions. The high disposal of wastes from agricultural and agro-industrial production has mitigated the interest in using residual biomass, especially the apple vinegar bagasse. This work sought to characterize and evaluate the energy potential of apple pomace biomass (BM) through the pyrolysis process in a thermogravimetric analyzer. The pulverized residue presented a low ash content, high content of volatiles, and carbon, besides a high HHV of 18,19 MJ kg⁻¹. Pyrolysis was carried out at four heating rates, up to a final temperature of 900°C. Due to its well-diversified composition, the BM was evaluated using pyrolysis kinetics considering the single-step and multi-step mechanisms. The activation energy (E_a) was obtained from integral and differential isoconversional methods (FR, FWO, KAS, and STK), and the pre-exponential factor (A) was obtained by the Kissinger method. The single-step mechanism resulted in E_a values in the range of 165-183 kJ mol⁻¹ and A above $1.25 \cdot 10^{16}$ min⁻¹. All fitting methods provided R^2 values above 0.9993, indicating an optimal fit to the BM pyrolysis experimental data. The multi-step mechanism was studied using the deconvolution associated with the STK method, resulting in a good approximation of the complex thermal behavior of biomass (with $R^2 > 0,95$). The deconvolution curves satisfactorily represented the experimental data, indicating the presence of four pseudo-components: pseudo-extractives, pseudo-hemicellulose, pseudo-cellulose, and pseudo-lignin. The multistep mechanism resulted in average values of E_a in the range of 135-895 kJ mol⁻¹ and A above $3.90 \cdot 10^{14}$ min⁻¹. Associated with the results of physical-chemical characterization, when compared to the literature, the results arising from this work indicate that the apple pomace has potential for application in conversion processes for bioenergy production.

Keywords: pyrolysis; biomass; kinetic analysis; single-step; multiple steps.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Divisão da oferta de energia interna no Brasil por fontes.....	17
Figura 2 - Fluxograma de processos de conversão Termoquímicos e Bioquímicos .	19
Figura 3 - Comportamento característico: (a) do TG para procedimento isotérmico e (b) da sobreposição das curvas do TG e DTG	21
Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos utilizados para avaliação do BM	26
Figura 5 - Análise de MEV do BM para aproximações de (a) 50 e (b) 1000x	38
Figura 6 - Análise de MEV do BM para aproximação de 500x.....	39
Figura 7 - Curvas de TG para a pirólise do BM em quatro razões de aquecimento ..	40
Figura 8 - Curvas de DTG para a pirólise do BM em quatro razões de aquecimento	41
Figura 9 - Aplicação do modelo de FR aos dados cinéticos da pirólise do BM	43
Figura 10 - Aplicação do modelo de FWO aos dados cinéticos da pirólise do BM....	45
Figura 11 - Aplicação do modelo de KAS aos dados cinéticos da pirólise do BM.....	45
Figura 12 - Aplicação do modelo de STK aos dados cinéticos da pirólise do BM	46
Figura 13 - Progresso da energia de ativação em função da conversão para os modelos de FWO, KAS, STK e FR.....	47
Figura 14 - Comparação entre as curvas experimentais de DTG e a curva teórica obtida por deconvolução utilizando a função Asym2Sig para a pirólise do BM na razão de aquecimento de 25°C min ⁻¹	49
Figura 15 - Relação entre E_a e a conversão para o mecanismo de multi-etapas para cada um dos pseudo-componentes	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de pirólise e especificidades.....	20
Tabela 2 - Métodos isoconversionais para determinação da Energia de Ativação ...	24
Tabela 3 – Equações da análise Imediata	28
Tabela 4 - Condições operacionais para realização da análise imediata.....	28
Tabela 5 - Correlações para determinação da análise elementar	28
Tabela 6 - Correlações para determinação do poder calorífico.....	29
Tabela 7 - Resultados da análise de densidade aparente para o BM.....	34
Tabela 8 - Resultados da análise imediata para o BM.....	35
Tabela 9 - Análise imediata de biomassas lignocelulósicas da literatura	35
Tabela 10 - Resultados da análise elementar para o BM.....	36
Tabela 11 - Dados obtidos da análise teórica de poder calorífico superior e inferior para o BM.....	37
Tabela 12 – Parâmetros obtidos pelo ajuste do diferencial de FR aos dados cinéticos da pirólise do bagaço de maçã.....	42
Tabela 13 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos isoconversionais integrais aos dados cinéticos da pirólise do BM	44
Tabela 14 - Energia de ativação média para o BM estimada pelos métodos de FWO, KAS, STK e FR	48
Tabela 15 - Dados de deconvolução para a taxa de aquecimento de 5°Cmin ⁻¹	49
Tabela 16 - Dados de deconvolução para a taxa de aquecimento de 10°C min ⁻¹	50
Tabela 17 - Dados de deconvolução para a taxa de aquecimento de 25°C min ⁻¹	50
Tabela 18 - Dados para os pseudo-componentes do BM obtidos pelo método isoconversional de STK.....	51
Tabela 19 - Dados de fator pré-exponencial para cada umas das taxas de aquecimento estudadas para o mecanismo de etapa única	53
Tabela 20 - Fator pré exponencial para pseudo-componentes do BM em diferentes razões de aquecimento	53
Tabela 21 - Fator pré-exponencial médio para cada um dos pseudo-componentes do BM.....	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1	Energia e meio ambiente	16
3.2	Definição de biomassa.....	17
3.3	Rotas de conversão da biomassa.....	18
3.4	Cinética da pirólise.....	21
3.4.1	Análise termogravimétrica	21
3.4.2	Modelagem cinética da pirólise	22
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	26
4.1	Fluxograma do trabalho.....	26
4.2	Preparo da biomassa	26
4.3	Caracterização físico-química e morfológica da biomassa.....	27
4.4	Testes de pirólise	30
4.5	Cálculo de parâmetros cinéticos	30
4.5.1	Mecanismo de reação em única etapa.....	30
4.5.2	Mecanismo de reação em múltiplas etapas	31
4.5.3	Fator pré-exponencial.....	32
4.5.4	Coefficiente de determinação	33
5	RESULTADOS	34
5.1	Caracterização físico-química e morfológica.....	34
5.1.1	Densidade aparente	34
5.1.2	Análise Imediata	34
5.1.3	Análise Elementar	36
5.1.4	Poder Calorífico.....	37
5.1.5	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	37
5.2	Análise Termogravimétrica	39
5.3	Análise cinética em única etapa.....	41
5.3.1	Método diferencial	42
5.3.2	Métodos integrais	43
5.4	Análise cinética em múltiplas etapas	48

5.5	Fator pré-exponencial para etapa única.....	52
5.6	Fator pré-exponencial para múltiplas etapas	53
6	CONCLUSÃO.....	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Desde o século passado, a sociedade é caracterizada pela alta demanda energética, consequência da revolução industrial e da popularização de veículos automotores. A alta demanda energética acarreta constantes mudanças climáticas decorrentes das altas taxas de emissão de gases de efeito estufa (GEE). Com isso, existe uma grande preocupação com a emissão dos GEE, entre eles o CO₂, e os efeitos negativos advindos dessas emissões.

No Brasil, uma alta porcentagem do consumo energético é ainda derivada dos combustíveis fósseis, como o petróleo, contribuindo para as altas emissões dos GEE. Apesar da matriz energética brasileira já possuir grande participação de renováveis, se destacando em comparação à maioria dos países, sua matriz ainda é pouco diversificada. As energias renováveis atualmente disponíveis incluem a hidráulica, eólica, solar e a energia advinda das biomassas. No Brasil, existe uma alta quantidade de biomassa disponível para a geração de energia, principalmente proveniente de resíduos agrícolas e agroindustriais, porém, grande parte desta biomassa ainda não é aproveitada. Segundo os dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), em 2018 foram produzidos 85,738 milhões de toneladas de maçã no mundo, com uma produção de 1,195 milhões de toneladas de maçã no Brasil. Segundo Evcan e Tari (2015), o bagaço da maçã representa entre 25 e 35% do peso da maçã fresca, gerando assim um volume de cerca de 298,75 mil toneladas de resíduo considerando que 25% da produção total do ano de 2018 geraria algum subproduto no Brasil. Existe então a necessidade de dar o destino correto a esse volume de resíduo gerado, que pode ser reaproveitado para geração de energia na forma de biocombustível.

A conversão da biomassa em formas úteis de energia, pode ser realizada por meio de processos termoquímicos de conversão como a combustão, a carbonização, a pirólise, a gaseificação e a liquefação. A pirólise é realizada por meio de processos térmicos e químicos, que convertem a biomassa em produtos de valor energético. A série de reações que acontece durante a pirólise da biomassa quebra as suas ligações químicas por meio do aquecimento em atmosfera inerte, liberando compostos ricos em carbono. Os produtos diretos da pirólise da biomassa são o bio-óleo, o *biochar* e os gases pirolíticos. A pirólise pode ser também avaliada quanto à sua cinética, tendo por objetivo o correto dimensionamento do equipamento. Quando se trata de

otimização de processos termoquímicos, é essencial que se conheça o comportamento cinético das reações envolvidas no processo. A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica capaz de fornecer informações fundamentais sobre o comportamento de vários processos de conversão de biomassa. A partir dos dados termogravimétricos é possível determinar os parâmetros cinéticos para a biomassa no processo estudado.

A determinação dos parâmetros cinéticos da pirólise, energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação, também conhecido como “tripé cinético”, é usualmente feita pelo uso de métodos matemáticos. Neste trabalho, a energia de ativação (E_a) considerando a pirólise como uma única etapa foi determinada utilizando quatro métodos isoconversionais, também conhecidos por métodos livres (“*free-model*”): Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Starink (STK) e Friedman (FR). Estes métodos permitem a determinação da E_a sem o prévio conhecimento do modelo de reação.

Devido à alta complexidade do material lignocelulósico, a avaliação do processo de pirólise em múltiplas etapas também tem sido estudada nos últimos anos. Logo, neste trabalho, a deconvolução foi utilizada para identificação dos pseudo-componentes liberados durante a pirólise do resíduo de maçã, com posterior determinação da energia de ativação para cada um deles. Na análise multi-componente, os valores de E_a foram determinados utilizando o método isoconversional integral de Starink. Por fim, a determinação do fator pré-exponencial (A) para as duas abordagens de pirólise (em única etapa e múltiplas etapas) foi feita através do ajuste do método isoconversional de KAS, assumindo uma reação de primeira ordem (conhecido então por método de Kissinger).

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho é caracterizar físico-quimicamente e avaliar o comportamento cinético não-isotérmico da pirólise do resíduo agroindustrial proveniente da produção de vinagre de maçã, o bagaço de maçã, por meio da avaliação dos parâmetros cinéticos do processo, avaliando o potencial desta biomassa na geração de energia renovável. É importante destacar que existem poucos dados disponíveis quanto à avaliação energética deste tipo de biomassa. Isso faz com que haja uma dificuldade de entendimento e apuração dos dados para projeto e dimensionamento de equipamentos para os processos de conversão termoquímica como a pirólise, justificando este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar um resíduo de vinagre de maçã e realizar a sua pirólise em analisador termogravimétrico, de forma a determinar os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator de pré-exponencial) do processo em única-etapa e multi-etapas, avaliando seu potencial para geração de energia renovável.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos deste trabalho podem ser apontados:

- Caracterizar o resíduo da produção de vinagre de maçã (ou bagaço de maçã (BM)) através da análise imediata (teores de cinzas, carbono fixo e matéria volátil) e da análise elementar (teores de C, H, O, N e S);
- Determinar o poder calorífico (superior e inferior) do resíduo BM;
- Realizar a pirólise não-isotérmica do BM em analisador termogravimétrico utilizando quatro diferentes razões de aquecimento;
- A partir dos dados de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), avaliar a cinética da pirólise em etapa única utilizando quatro métodos isoconversionais (FR, FWO, KAS e STK) para determinar a energia de ativação;
- A partir dos dados de TG e DTG, avaliar a cinética da pirólise em múltiplas etapas por deconvolução, seguido da utilização do método isoconversional de STK para determinação da energia de ativação;
- Calcular o fator de pré-exponencial da pirólise para os mecanismos de única etapa e múltiplas etapas, por meio do método de Kissinger.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Energia e meio ambiente

Nos últimos tempos, o mundo vem passando por diversas transformações climáticas, decorrentes do uso de fontes energéticas com altas emissões de gases de efeito estufa. Em 2019, mais de 30% do consumo total de energia do Brasil foi originado do setor de transportes, que também é responsável pela maior parte do uso dos combustíveis fósseis (BEN, 2020).

Desde o século passado, existe uma grande preocupação com as altas emissões. Em 1992, ao assinarem a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, as nações concordaram em “estabilizar as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera”, prevenindo assim grandes desastres climáticos (ONU Brasil, 2021).

Em 2015, durante a COP21 (21ª Conferência da Convenção-Quadro das Nações Unidas), 195 países assinaram o Acordo de Paris, dentre eles, o Brasil. O acordo visa reduzir o aquecimento global, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa e limitando o aumento médio da temperatura global a 2°C até o ano de 2100 (ROVERE, 2016). Para atingir o principal objetivo do Acordo de Paris, é necessário focar em recursos energéticos com menor emissão de gases de efeito estufa e com baixa intensidade de carbono (Plano Nacional de Energia 2050).

A preocupação mundial em fazer cumprir o Acordo de Paris foi seguida na COP26 (Glasgow, Escócia, 2021) onde os países envolvidos reforçaram seu compromisso climático. Um dos pontos importantes levantados pela COP26 é o trabalho em conjunto entre governos, sociedade civil e empresas. Dez empresas compuseram o grupo de executivos da iniciativa privada – COP26 *Business Leaders*, entre eles, uma empresa brasileira (Klabin S/A). As empresas foram protagonistas nesse evento onde firmaram um acordo histórico, criando o mercado global de carbono, que irá permitir a comercialização de créditos de carbono entre os países (CAETANO, 2021)

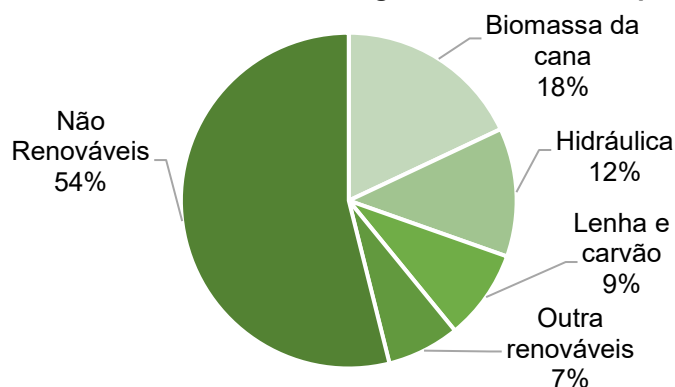
Dentre as ações tomadas pelo Brasil para cooperação dos Acordos, tem-se a Política Nacional de Biocombustíveis – RenovaBio, Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, que dispõe sobre a Política Nacional de Biocombustíveis, buscando promover a participação dos biocombustíveis na matriz brasileira. Ainda, tem-se a

Política Nacional de Resíduos Sólidos a qual incentiva o uso de rotas termoquímicas para conversão de biomassa em bioenergia, com baixo gasto energético (BRASIL, 2021).

O Brasil é destaque no cenário bioenergético internacional, pois o uso de energias renováveis é altamente favorecido no país devido à alta disponibilidade de recursos renováveis, entre eles, a biomassa, proveniente da produção agrícola e florestal. Além da vasta extensão territorial e clima predominante tropical, que favorecem as produções agrícolas, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA) o Brasil possui cerca de 12% dos recursos hídricos do planeta, favorecendo a produção de energia hidrelétrica.

Dentre os 46,1% de energia renovável presentes na oferta interna de energia no Brasil, a biomassa de cana-de-açúcar é responsável por 18% da oferta, seguida das fontes hidráulica (12,4%) e lenha e carvão vegetal (8,7%) (Figura 1). Ainda dentro das energias renováveis, tem-se que 7% são originadas de outras fontes, com 5,5% proveniente de biomassas menos comuns, como a casca de arroz, capim elefante e óleos vegetais (BEN, 2020).

Figura 1 - Divisão da oferta de energia interna no Brasil por fontes



Fonte: BEN (2020)

3.2 Definição de biomassa

A biomassa é definida como toda matéria orgânica de qualquer origem, que seja capaz de gerar energia. Segundo Torres (2014), toda energia química armazenada nas ligações moleculares, resultante dos processos fotossintéticos, é denominada de bioenergia. Os principais constituintes elementares da biomassa são

carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, além de enxofre em proporções menores, o que motiva o uso de biomassas como combustíveis (SILVA, 2017).

Entre os mais variados tipos de biomassa, se destaca a biomassa lignocelulósica por ser o material mais abundante e renovável no mundo para a produção de biocombustíveis (CAI *et al.*, 2017). Essas biomassas são constituídas, tanto da parte fibrosa quanto da parte não fibrosa dos materiais de origem vegetal. Esses materiais têm constituintes a hemicelulose, a lignina e a celulose. Apesar de ser a mais comum, a biomassa lignocelulósica não é facilmente digerida por humanos (BASU, 2013).

Uma forte característica das biomassas é a de carbono neutro: o gás carbônico advindo da produção de energia é reutilizado pelo vegetal na realização da fotossíntese. Ao final do ciclo, a nova biomassa pode ser utilizada para geração de combustível renovável. Esse processo, gera um ciclo de reuso do CO₂, que reduz os danos à camada atmosférica. A maioria das biomassas (de origem vegetal) contém também baixas quantidades de nitrogênio e enxofre, resultando em baixas emissões de NO_x e SO_x (GARCIA, 2012).

A biomassa pode ter origem florestal, agropecuária, agroindustrial e de rejeitos urbanos. A bioenergia gerada a partir da biomassa é abundante, limpa, segura e com características de carbono neutro conforme anteriormente descrito (LO *et al.*, 2017). Os biocombustíveis produzidos a partir da biomassa lignocelulósica apresentam grande potencial para substituir os tradicionais combustíveis líquidos e gasosos (fontes não renováveis) do setor de transporte (DHYANI & BHASKAR, 2018; GUERRERO *et al.*, 2014; HAYES, 2013).

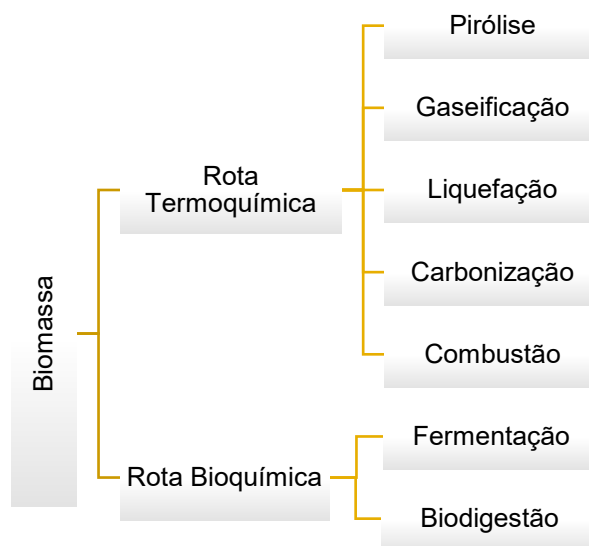
As biomassas residuais, quando utilizadas como biocombustível alternativo em processos termoquímicos de conversão, agregam grande valor econômico e ainda reduzem os impactos ambientais ligados aos processos.

3.3 Rotas de conversão da biomassa

As principais rotas de conversão de biomassa em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, que facilitam o transporte e armazenamento, são as rotas de conversão bioquímica e termoquímica (Figura 2). As maiores diferenças entre essas duas rotas são a velocidade de reação e o gasto energético envolvido no processo. As reações bioquímicas são mais lentas e não precisam de energia externa,

apresentando um baixo gasto energético. Já as reações termoquímicas acontecem de forma mais rápida, mas necessitam de energia externa para obtenção dos produtos, gerando um gasto maior de energia (SILVA, 2017).

Figura 2 - Fluxograma de processos de conversão Termoquímicos e Bioquímicos

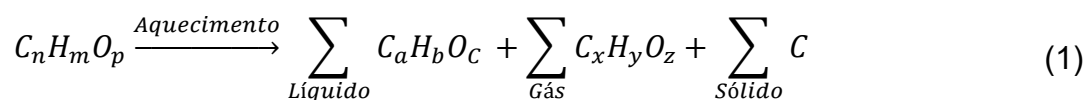


Fonte: Autoria Própria (2021)

A rota de conversão termoquímica tem 5 diferentes processos: combustão, carbonização ou torrefação, pirólise, gaseificação e liquefação. Os processos de combustão e gaseificação ocorrem nas faixas de temperatura de 850°C-1200°C e 550°C-1600°C, respectivamente. A pirólise, por sua vez, acontece em uma faixa de temperatura menor (500°C-800°C). Logo, a pirólise, geralmente é o processo inicial destes dois anteriormente citados (DOMENICO *et al.*, 2018, BASU, 2013). Além disso, o processo de pirólise acontece em atmosfera inerte, já o processo de combustão em atmosfera oxidante e a gaseificação em atmosfera parcialmente oxidante.

A pirólise é realizada por meio de processos térmicos e químicos, que convertem a biomassa em produtos de valor energético. A série de reações que acontece durante a pirólise da biomassa quebra as suas ligações químicas por meio do aquecimento em atmosfera inerte, recombinando-as, de forma que a estrutura molecular seja fracionada, liberando compostos ricos em carbono, na forma de combustível ou insumos químicos (CAI *et al.*, 2017; BASU, 2013). Os produtos diretos da pirólise são o bio-óleo (fração condensável dos voláteis), o *biochar* (fração sólida remanescente) e o biogás (gases pirolíticos). A Equação 1 apresenta a reação

genérica de pirólise, onde pode-se observar a decomposição da biomassa por meio do aquecimento.



O bio-óleo é composto por hidrocarbonetos complexos, com altas quantidades de água e oxigênio. A quebra simultânea e rápida das frações de celulose, lignina e hemicelulose, é a responsável pela formação dessa fração do produto da pirólise, que é rica em alcatrão (vapores de hidrocarbonetos condensáveis). Alguns dos compostos que podem ser encontrados no bio-óleo fazem parte da categoria dos ácidos carboxílicos e compostos fenólicos (BASU, 2013). É por isso que o produto líquido da pirólise é o de maior interesse, pois possui alto valor agregado. O produto sólido, conhecido como *biochar*, é composto principalmente de carbono, e pequenas porções de oxigênio e hidrogênio. Geralmente, possui uma grande área superficial porosa, tendo os mais diversos usos. Já os gases pirolíticos são constituídos de H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O, NH₃ e hidrocarbonetos leves não condensáveis.

A pirólise é comumente classificada de acordo com a faixa de temperatura e o tempo de residência em que é executada, dependendo do material a ser pirolisado e do produto de interesse. As classificações variam, de acordo com a literatura. Na Tabela 1 é apresentada uma classificação que leva em conta os principais parâmetros do processo e o principal produto gerado, de acordo com as considerações feitas por Basu (2013) e Bridgwater (2012). A pirólise lenta favorece a formação da fase sólida (*biochar*), ao passo que as pirólises rápida e instantânea favorecem a produção das fases líquida (bio-óleo) e gasosa (biogás). A produção de cada uma das fases depende principalmente da razão de aquecimento e da temperatura final alcançada pelo processo de pirólise.

Tabela 1 - Tipos de pirólise e especificidades

Tipo de Pirólise	Taxa de Aquecimento	Tempo de residência	Temperatura máxima (°C)	Produto
Lenta	Baixa	Horas ou dias	400	Carvão
Rápida	Alta	≤2s	500	Bio-óleo
Instantânea	Muito alta	<1s	650	Bio-óleo, gases não condensáveis

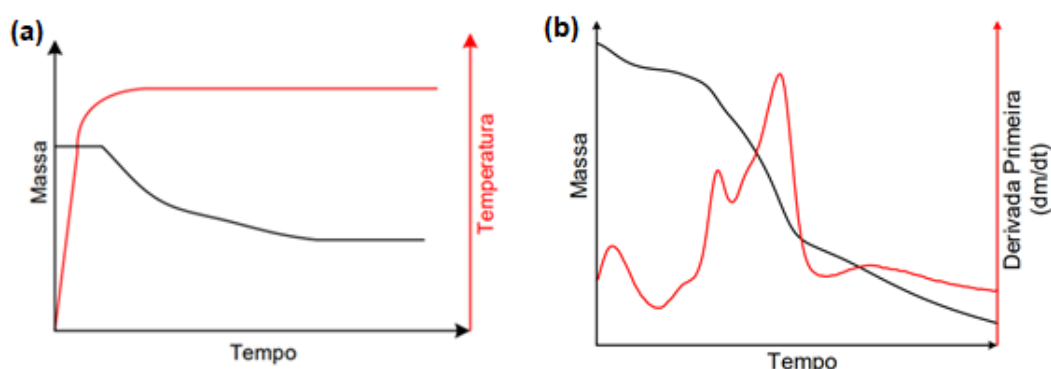
Fonte: Adaptado de Basu (2013) e Bridgwater (2012)

3.4 Cinética da pirólise

3.4.1 Análise termogravimétrica

A pirólise da biomassa pode ser avaliada por meio da análise termogravimétrica (TGA), cuja técnica é baseada na perda de massa da biomassa em função da temperatura (condição não-isotérmica), em uma atmosfera inerte e com taxa de aquecimento controlada (DHYANI e BHASKAR, 2018). O gráfico obtido dos dados de perda de massa (curva característica da termogravimetria, TG) exposta na Figura 3 (a) representa a variação da massa em função do tempo (ou temperatura).

Figura 3 - Comportamento característico: (a) do TG para procedimento isotérmico e (b) da sobreposição das curvas do TG e DTG



Fonte: Adaptado de SILVA, 2017

A análise termogravimétrica diferencial (DTG) é a primeira derivada da perda de massa com relação ao tempo. Como as biomassas possuem mais de um componente em sua estrutura, a curva de DTG possui vários picos, que podem ser observados na Figura 3 (b), indicando a liberação dos diferentes compostos (DHYANI e BHASKAR, 2018). Com isso, as curvas de TG e DTG fornecem dados úteis para avaliação do processo de pirólise da biomassa, como variações das taxas de decomposição, tornando-se assim um instrumento significativo para avaliação da cinética do processo. Através dessa análise, pode-se observar com eficácia o perfil de decomposição térmica da biomassa como um combustível sólido (SAFE *et al*, 2018).

3.4.2 Modelagem cinética da pirólise

Para que se possa prever o comportamento cinético da pirólise da biomassa, é necessária a definição de alguns parâmetros, como energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação. Esse conjunto de parâmetros é denominado “tripé cinético” (CARVALHO, 2017). Como a decomposição de um material sólido ocorre de forma complexa, usualmente a determinação desses parâmetros é realizada por meio de modelos matemáticos.

Para determinação da cinética heterogênea, a concentração de interesse normalmente está localizada na zona de reação interfacial, sendo necessária uma avaliação da conversão do reagente (α). Considerando que a pirólise é uma reação heterogênea gás-sólido, determina-se sua conversão pela Equação 2, que descreve o progresso da reação desde o seu início ($\alpha = 0$) até o seu final ($\alpha = 1$) (ALVES *et al.* 2019; SILVA, 2017, GUERRERO *et al.*, 2014).

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (2)$$

onde m_0 , m_∞ e m_t são, respectivamente, as massas inicial, final e instantânea do sólido (mg).

A avaliação térmica é a taxa de conversão de uma espécie por meio da quebra dos compostos da amostra em moléculas menores, durante a reação. A taxa de transformação é obtida pela Equação 3, e é dada em termos de temperatura (T) e de conversão (α) (FOGLER, 2009).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (3)$$

onde $f(\alpha)$ é o modelo na forma diferencial e $k(T)$ é a constante da velocidade de reação, a qual depende da temperatura segundo a Equação 4 dada por Arrhenius.

$$k(T) = A \times e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (4)$$

onde E_a (kJ mol^{-1}) é a energia de ativação, A (min^{-1}) é o fator pré-exponencial e R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a constante universal dos gases. Combinando as Equações 3 e 4, tem-se a Equação 5, a qual caracteriza uma reação de decomposição térmica em função do tempo. Para processos não-isotérmicos com razão de aquecimento constante ($\beta = dT/dt$), a taxa de conversão pode ser expressa como uma função da temperatura, de acordo com a Equação 6 (GUERRERO *et al.*, 2014).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \times f(\alpha) \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times f(\alpha) \quad (6)$$

Os modelos matemáticos reportados na literatura se utilizam da forma diferencial, descrita pelas Equações 5 ou 6, ou da forma integral, obtida pela integração da Equação 6, e descrita pela Equação 7. A integral do modelo de reação, dada por $g(\alpha)$, não possui solução analítica, logo, foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos, que permitem a obtenção dos parâmetros cinéticos das reações heterogêneas gás-sólido (SILVA, 2017).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Considerando $x = \frac{-E_a}{RT}$, a solução da integral será descrita como segue na Equação 8.

$$\int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} p(x) \quad (8)$$

Substituindo o resultado da Equação 8 em 7, tem-se a Equação 9:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

Há dois métodos comumente utilizados para cinética heterogênea não-isotérmica: método de ajuste e método livre ou isoconversional, sendo este último o mais utilizado (KHAWAM, 2007; VYAZOVKIN, 2011). Os métodos isoconversionais ou métodos livres (“*free-model*”) permitem a determinação da energia de ativação sem prévio conhecimento do modelo de reação e do fator pré-exponencial. Dentre os variados métodos isoconversionais que foram desenvolvidos ao longo dos tempos, neste trabalho, optou-se por avaliar quatro tipos. A Tabela 2, apresenta as equações dos métodos aplicados neste trabalho: Friedman (FRIEDMAN, 1964) (diferencial), Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN e WALL, 1966; OZAWA, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose (KISSINGER, 1956; AKAHIRA e SUNOSE, 1971) e Starink (STARINK, 2003) (integrais).

Tabela 2 - Métodos isoconversionais para determinação da Energia de Ativação

Método	Equação	Gráfico	Determinação de E_a
FR	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$	$\ln(d\alpha/dt) \times 1/T$	aR
FWO	$\log \beta \cong \log\left[\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right] - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}$	$\log(\beta) \times 1/T$	$a(R/0,4567)$
KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln(\beta/T^2) \times 1/T$	aR
STK	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 1,0008\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$	$\ln(\beta/T^{1,92}) \times 1/T$	$a(R/1,0008)$

Fonte: Autoria Própria (2021)

A cinética de decomposição térmica é usualmente baseada em processos de conversão heterogêneos, onde a partícula sólida é convertida em gás por meio do aumento da temperatura. Durante o aquecimento, a partícula é devolatilizada, ocorrendo a liberação dos seus constituintes majoritários – extrativos, hemicelulose, celulose e lignina – e a decomposição geralmente ocorre nesta ordem de componentes. Segundo Silva *et al.* 2020, o mecanismo de reação de etapa única representa a decomposição do sólido como um único componente ou considerando que um dos componentes está em maior concentração em relação aos demais. Logo, os parâmetros cinéticos obtidos para esse mecanismo estão relacionados ao

processo global, podendo não fornecer uma descrição satisfatória do comportamento térmico da biomassa em estudo.

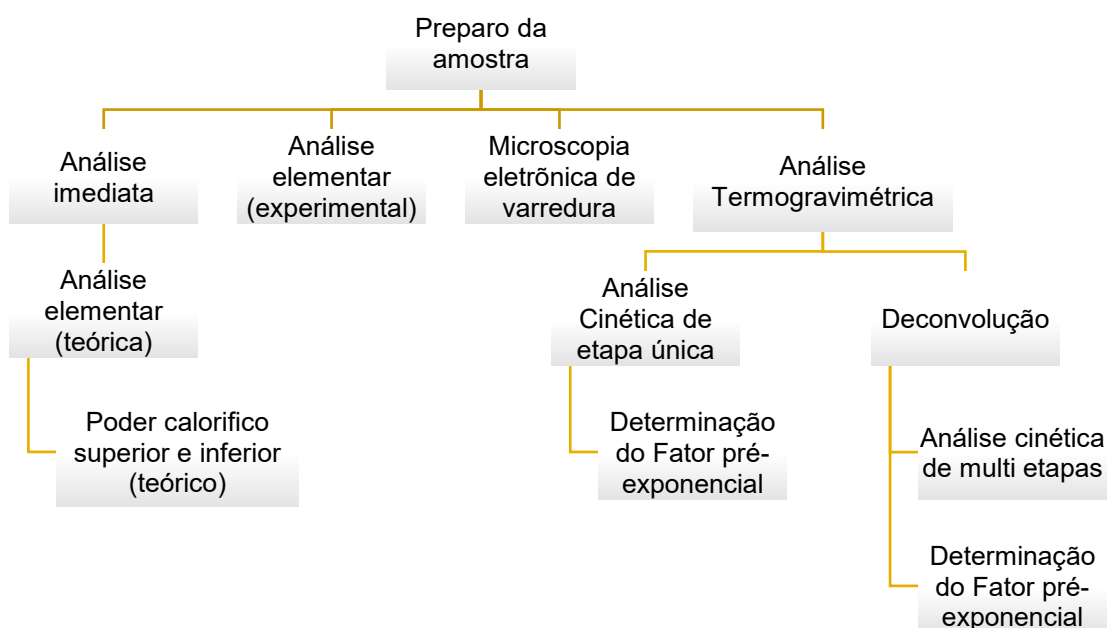
Por se tratar de um material complexo, que contém diferentes concentrações dos componentes supracitados em sua composição, a biomassa quando convertida sofre inúmeras reações paralelas para quebra de seus compostos, gerando assim, um comportamento assimétrico para o processo de pirólise, dificultando o cálculo preciso dos parâmetros cinéticos (ALVES *et al.*, 2020). Nesse sentido, para que se possa avaliar cada um dos pseudo-componentes da biomassa, é necessária uma avaliação em multi-etapas (múltiplas etapas, ou ainda, multicomponentes) que fornece os parâmetros cinéticos para cada um dos pseudo-componentes presentes no material em estudo. Assim, tem-se informações mais precisas para simulação das reações termoquímicas que ocorrem no processo de conversão. A abordagem cinética pelo mecanismo de reação em múltiplas etapas é descrita na seção 4.5.2 desse trabalho.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Fluxograma do trabalho

O fluxograma dos procedimentos metodológicos adotados neste trabalho é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma dos procedimentos utilizados para avaliação do BM



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 Preparo da biomassa

O resíduo da produção de vinagre de maçã, denominado de bagaço de maçã (BM), foi obtido de uma propriedade agroindustrial familiar, localizada na cidade de Rio das Antas, no Estado de Santa Catarina. A amostra foi recebida congelada, sendo necessário deixar a mesma em temperatura ambiente por 24 h até seu completo descongelamento. Na sequência, a amostra foi seca em estufa (por 24 h a 105°C), moída e peneirada (< 250 μm , com peneiras da série *Tyler*). O tamanho de partícula reduzido foi selecionado para minimizar problemas de resistência à transferência de calor e massa no processo de pirólise. Após o preparo da biomassa, esta foi armazenada em frascos fechados na ausência da luz.

4.3 Caracterização físico-química e morfológica da biomassa

As características de interesse no estudo do potencial combustível de um resíduo sólido, e que foram realizadas neste trabalho, incluem: densidade aparente, análise imediata, análise elementar, poder calorífico e microscopia eletrônica de varredura.

A densidade aparente (d_{ap}) é a razão entre a massa de partículas da biomassa e seu volume total, incluindo a porosidade. Essa propriedade física é importante para avaliação do transporte e manuseio da biomassa, além de auxiliar na avaliação do potencial bioenergético disponível no combustível (ALVES *et al.*, 2020). Neste trabalho, a análise de d_{ap} foi realizada de acordo com a norma ASTM E873-82 (ASTM, 2013), em um cilindro graduado (proveta de 5 mL). O valor de d_{ap} foi calculado pela Equação 10, onde m_f é a massa do cilindro e da amostra, m_c é a massa do cilindro e V_c é o volume do cilindro. A análise foi repetida 5 vezes.

$$d_{ap} = \frac{m_f - m_c}{V_c} \quad (10)$$

A análise imediata foi efetuada em um forno mufla da marca Zezimaq (Brasil), de acordo com as normas CEN/TS 14774-1 (umidade, U), CEN/TS 14775 (matéria volátil, MV) e CEN/TS 15148 (cinzas, CZ) (CEN/TS, 2004; 2005). O teor de carbono fixo (CF) foi calculado por diferença dos demais teores. Inicialmente, a amostra foi submetida à análise de U, e, na sequência, a amostra já seca foi submetida às análises de MV e CZ. Logo, os dados finais de MV, CF e CZ foram determinados em base seca (b.s.). Para os cálculos de porcentagem mássica, foram utilizadas as equações dispostas na Tabela 3. As condições de temperatura e tempo de operação para realização da análise imediata estão dispostas na Tabela 4. Todos os experimentos desta análise foram realizados em triplicata.

Tabela 3 – Equações da análise Imediata

Análise	Equação	Norma
Matéria volátil	$MV(\%b.s) = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \right) \times 100$	CEN/TS 14775
Carbono fixo	$CF(\%b.s) = (100 - MV - CZ)$	-
Cinzas	$CZ(\%b.s) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100$	CEN/TS 15148

Fonte: Autoria Própria (2021)

Legenda: m_1 : massa do cadinho vazio, m_2 : massa da amostra inicial e m_3 : massa total final (amostra + cadinho de cerâmica).

Tabela 4 - Condições operacionais para realização da análise imediata

Análise	Temperatura	Tempo de residência
Matéria volátil	$900 \pm 10^\circ\text{C}$	7 min
Cinzas	$550 \pm 10^\circ\text{C}$	4 h
Umidade	$105 \pm 2^\circ\text{C}$	Até atingir massa constante (> 2 h)

Fonte: Autoria própria (2021)

A análise elementar (teórica e experimental) foi realizada para determinar a quantidade de cada elemento constituinte da biomassa: carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S) e nitrogênio (N). Para a análise elementar teórica, os teores de C, H e O foram obtidos pelas correlações empíricas de Parikh *et al.* (2007) e de Shen *et al.* (2010), apresentadas na Tabela 5. A partir dos dados encontrados, foi possível determinar as razões atômicas de O/C e H/C , importantes para avaliação do valor energético da biomassa.

Tabela 5 - Correlações para determinação da análise elementar

	Equações
Parikh <i>et al.</i> (2007)	$C (\%) = 0,637CF + 0,455MV$
	$H (\%) = 0,052 CF + 0,062MV$
	$O (\%) = 0,304 CF + 0,476 MV$
Shen <i>et al.</i> (2010)	$C (\%) = 0,635CF + 0,460MV - 0,095CZ$
	$H (\%) = 0,059CF + 0,060MV - 0,010CZ$
	$O (\%) = 0,340CF + 0,469MV - 0,023CZ$

Fonte: Autoria Própria (2021)

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%CZ) \quad (11)$$

A análise elementar experimental foi realizada no Analisador Elementar EA1108 da Fisons Instruments (Inglaterra), na central analítica da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), onde foram determinadas as quantidades de C, H, N e S. O teor de oxigênio foi determinado por diferença de acordo com a Equação 11,

na qual todos os teores são dados em porcentagem mássica e base seca. A análise elementar experimental baseia-se na oxidação instantânea e completa da amostra. Os gases liberados dessa combustão são reduzidos em um forno e varridos para uma coluna cromatográfica por meio de gás hélio, onde o detector de condutividade térmica libera um sinal equivalente à concentração de cada componente individual da amostra.

O poder calorífico determina o potencial da biomassa como biocombustível em processos termoquímicos de conversão (DOMENICO *et al.*, 2018). O poder calorífico superior (PCS) é a quantidade total de energia presente no combustível, ou ainda, a quantidade máxima de energia que pode ser liberada durante o processo de queima. Já o poder calorífico inferior (PCI), é a quantidade total de energia liberada descontando a energia gasta na vaporização da água, sendo um parâmetro mais apropriado para avaliação da energia disponível na biomassa para posterior uso (SILVA, 2017). O PCS e o PCI foram calculados por meio de correlações teóricas apresentadas na Tabela 6, utilizando os dados da análise imediata e elementar.

Tabela 6 - Correlações para determinação do poder calorífico

Referência	Equações
Parikh & Channiwala (2005)	$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3536CF + 0,1559MV - 0,0078CZ$
Nhuchhen & Salam (2012)	$PCS \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 19,2880 - 0,2135 \left(\frac{MV}{CF} \right) + 0,0234 \left(\frac{CF}{MV} \right) - 1,9584 \left(\frac{CZ}{MV} \right)$
Kan & Evans (2016)	$PCI \left(\frac{MJ}{kg} \right) = PCS - 0,2183H$
Mendeleev (1949)	$PCI \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 4,187[81C + 300H - 26(O - S) - 6(U + 9H)]$

Fonte: Autoria Própria (2021)

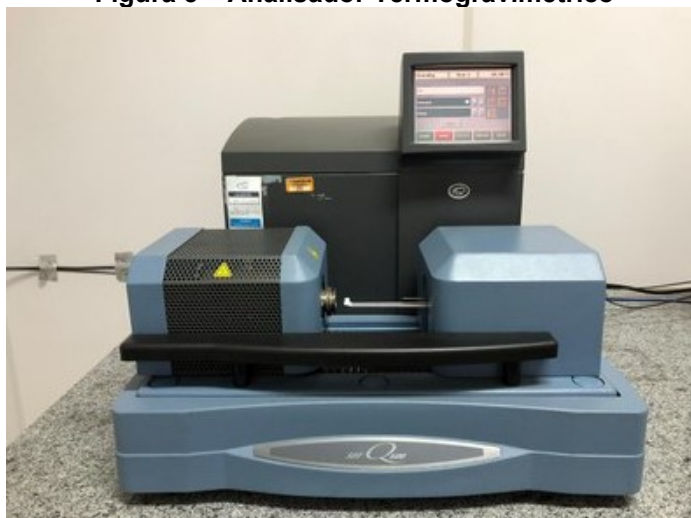
Legenda: PCS – Poder Calorífico Superior, PCI – Poder Calorífico Inferior, C – Carbono, H – hidrogênio, S – Enxofre, O – Oxigênio, CZ – Cinzas, U – umidade.

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar a morfologia de um dado sólido, bem como seus poros e o tamanho das partículas (MARCHESE, 2019). Neste trabalho, a análise de MEV foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo TM3000 da marca Hitachi (Japão), no laboratório Multiusuário Central de Análises – CA, da UTFPR Campus Pato Branco, para as aproximações de 50, 500 e 1000 vezes.

4.4 Testes de pirólise

Os testes de pirólise foram realizados no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 da marca TA *Instruments* (EUA), no laboratório Multiusuário Central de Análises – CA, da UTFPR Campus Pato Branco (Figura 5). Os experimentos foram realizados em pressão atmosférica, utilizando um fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} e massa de $10 \pm 0,5 \text{ mg}$ de biomassa previamente seca. A cinética não-isotérmica foi estudada em quatro razões de aquecimento ($5, 10, 25$ e $40^\circ\text{C min}^{-1}$) até a temperatura final de 900°C . Os dados experimentais de tempo, temperatura e massa, foram utilizados no cálculo dos parâmetros cinéticos (SINGH *et al.*, 2021; WEN *et al.*, 2021; ALVES *et al.* 2019; SANTOS *et al.*, 2020). Os experimentos de pirólise foram realizados em duplicata para simples conferência das curvas, de forma a evitar erros devido à heterogeneidade da amostra.

Figura 5 – Analisador Termogravimétrico



Fonte: Central da Análises – UTFPR, campus Pato Branco (2021)

4.5 Cálculo de parâmetros cinéticos

4.5.1 Mecanismo de reação em única etapa

A energia de ativação (E_a) pode ser calculada por meio de métodos isoconversionais, que assumem um grau constante de conversão, assim, a taxa de reação depende apenas da temperatura. Neste caso, é possível determinar E_a em função de α e independente do modelo de reação $f(\alpha)$. Nesse trabalho, o

processamento dos dados foi realizado na forma diferencial e integral. Os métodos integrais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK), consistem na aplicação da aproximação numérica à Equação 9 dadas por Doyle (DOYLE, 1962), Murray-White (MURRAY, J. WHITE, 1955 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018) e Starink (STARINK, 2003), respectivamente. Já o método isoconversional diferencial de Friedman (FR) é obtido a partir da aplicação do logaritmo natural à Equação 5 ou 6 (FRIEDMAN, 1964). A determinação da energia de ativação para esses modelos é dada a partir da inclinação da reta (a), obtida no gráfico de cada um dos métodos. As equações e gráficos que devem ser utilizados no ajuste para determinação de E_a , foram apresentadas anteriormente na Tabela 2.

A energia de ativação é a energia mínima necessária para que as moléculas reajam, ou ainda, para que as reações químicas aconteçam (FOGLER, 2009). Logo, a E_a fornece a relação da energia necessária para a transformação dos reagentes em produtos sendo um dos parâmetros mais importantes no estudo de processos de conversão, já que fornece a energia necessária para que a conversão ocorra.

4.5.2 Mecanismo de reação em múltiplas etapas

Mecanismos de reações múltiplas descrevem o comportamento dos diferentes compostos presentes na biomassa separadamente. A combinação de uma abordagem de reações múltiplas e métodos isoconversionais tem se mostrado eficiente para obtenção de E_a em função da conversão (MUMBACH *et al.*, 2022).

Uma forma de identificação desses compostos encontrada na literatura é o método de deconvolução dos dados termogravimétricos. Nesse processo, são estimadas as curvas relativas para cada um dos possíveis componentes da biomassa (conhecidos por pseudo-componentes). O modelo pseudo-mecanístico proposto para a pirólise do bagaço de maçã pode ser interpretado considerando a estrutura lignocelulósica formada por quatro partes independentes: pseudo-extrativos, pseudo-hemicelulose, pseudo-celulose e pseudo-lignina, cada uma seguindo uma reação de devolatilização independente. Verifica-se na literatura que a função Asym2Sig é um método adequado para deconvoluir processos complexos de pirólise e os resultados da simulação estão em excelente acordo com os dados experimentais (MUMBACH *et al.* 2019, 2022).

Logo, para a deconvolução das curvas de pirólise, nesse trabalho foi utilizada a função sigmoideal assimétrica dupla (Asym2Sig), descrita pela Equação 12, onde $d\alpha/dT$ é a taxa de conversão com a temperatura, θ é a amplitude máxima, T_p é o pico de temperatura e w_1 é a largura da curva. Já os parâmetros w_2 e w_3 , são os parâmetros de forma ($w_{2,3} > 0$) (SILVA *et al.*, 2020).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\theta}{1 + \exp\left(\frac{-(T - T_p + w_1/2)}{w_2}\right)} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-(T - T_p + w_1/2)}{w_3}\right)} \right] \quad (12)$$

O processo de deconvolução foi realizado utilizando o *software* OriginPro 2021b (*Learning Edition*) e os dados obtidos foram tratados no *software* Microsoft Excel (2016). Por meio da deconvolução, é possível determinar os parâmetros das reações paralelas dos componentes majoritários da biomassa, sendo eles, os extrativos, hemicelulose, celulose e lignina, conforme anteriormente descrito. Neste trabalho, para cada pseudo-componente encontrado na deconvolução, foram calculadas as energias de ativação (E_a) correspondentes através do método isoconversional de Starink.

4.5.3 Fator pré-exponencial

O fator pré-exponencial, ou fator de frequência, indica o número de colisões entre as moléculas. A determinação do fator pré-exponencial (A) auxilia no entendimento das reações químicas que acontecem durante a pirólise, possibilitando a otimização do processo.

A determinação do fator pré-exponencial foi realizada de acordo com a norma ASTM E698-18 (ASTM, 2018), para ambos os processos em única e múltiplas etapas. A Equação 11 apresenta a equação utilizada para determinação de A e é obtida pelo rearranjo da equação do método de KAS, assumindo que a reação é de primeira ordem, ou seja, $g(\alpha) = -1$, onde T_m é o pico máximo de temperatura observado na curva de DTG (FERNANDEZ *et al.*, 2020; AHMAD *et al.*, 2017).

$$A = \frac{E_a \beta}{RT_m^2} e^{E_a/RT_m} \quad (11)$$

4.5.4 Coeficiente de determinação

Para avaliar o ajuste dos dados experimentais de pirólise aos métodos isoconversionais e efetuar uma comparação entre os resultados encontrados, avaliou-se neste trabalho o coeficiente de determinação (R-quadrado ou R^2). O coeficiente de determinação é uma medida estatística da proximidade dos dados ao ajuste da linha da regressão linear. Quanto mais próximo de 1 for o R^2 , melhor é o ajuste do modelo aos dados.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização físico-química e morfológica

5.1.1 Densidade aparente

Os dados da análise de densidade aparente para o bagaço de maçã (BM) se encontram na Tabela 7. A média de densidade aparente obtida para o BM foi de $608,80 \pm 10,54 \text{ kg m}^{-3}$. Esse valor está de acordo com valores obtidos na literatura para outras biomassas lignocelulósicas, como a biomassa de açaí e de casca de cacau que possuem densidades aparentes de $589,45 \text{ kg m}^{-3}$ (ALVES, *et al.*, 2020) e $581,25 \text{ kg m}^{-3}$ (MUMBACH *et al.*, 2020), respectivamente. Contudo, o valor do BM é superior em comparação a biomassas mais comuns, como o bagaço de cana-de-açúcar que tem uma densidade de $103,94 \text{ kg m}^{-3}$ (PROTÁSSIO *et al.*, 2013). Usualmente, um alto valor de densidade indica um baixo custo de armazenamento, manuseio e transporte (MUMBACH *et al.*, 2020), sendo este um fator positivo para a biomassa de BM.

Tabela 7 - Resultados da análise de densidade aparente para o BM

Experimento	m_f (g)	$m_f + m_c$ (g)	m_c (kg)	d_{ap} (kg/m ³)
1	37,78	38,39	$6,09 \cdot 10^{-4}$	608,90
2	37,78	38,40	$6,16 \cdot 10^{-4}$	616,00
3	37,78	38,37	$5,89 \cdot 10^{-4}$	589,20
4	37,78	38,38	$5,98 \cdot 10^{-4}$	598,10
5	37,78	38,39	$6,09 \cdot 10^{-4}$	608,80

Fonte: Autoria Própria (2021)

5.1.2 Análise Imediata

Na Tabela 8 são apresentados os dados obtidos para a análise imediata do resíduo de maçã. De acordo com estes resultados, o BM apresentou um baixo teor de CZ em sua composição ($2,32 \pm 0,05\%$), característico de biomassas deste tipo (PACIONI *et al.*, 2016; GUERRERO *et al.*, 2014). Um baixo teor de CZ favorece o processo térmico e reduz os custos de manutenção devido ao baixo acúmulo de escória no equipamento (SAFFE *et al.*, 2018). Ainda, a biomassa de BM apresentou um alto teor de voláteis ($82,71 \pm 0,12\%$), indicando maior facilidade de ignição em

menores temperaturas em comparação a carvões minerais (DOMENICO *et al.*, 2018), também favorecendo energeticamente o processo (GUERRERO *et al.*, 2016). O alto teor de MV também pode contribuir no desenvolvimento da estrutura porosa do *biochar* final, aumentando sua reatividade nos processos subsequentes como a gaseificação e a combustão (PACIONI *et al.*, 2016).

O teor de CF (14,97%) e a razão MV/CF (5,53) para o BM também foram similares aos dados encontrados na literatura para biomassas lignocelulósicas (PACIONI *et al.*, 2016; GUERRERO *et al.*, 2016; SAFFE *et al.*, 2018). A razão MV/CF reflete o grau de reatividade da biomassa e influencia também no tempo de residência do processo térmico sendo considerado um valor muito bom quando comparado a carvões minerais com baixo teor de MV (que geralmente possuem MV/CF < 1) (DOMENICO *et al.*, 2018). Quanto maior o valor obtido para esta razão, maior a reatividade da biomassa, diminuindo seu tempo de residência dentro do reator.

Tabela 8 - Resultados da análise imediata para o BM

Análise	Resultado
MV (% b.s.)	82,71 ± 0,12
CF (% b.s.)	14,97
CZ (% b.s.)	2,32 ± 0,05
MV/CF	5,53

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 9, apresentam-se os dados encontrados na literatura para a análise imediata de diferentes biomassas lignocelulósicas agroindustriais. Comparando-se os valores obtidos para o BM, é possível afirmar que o resíduo estudado se encontra próximo ao topo da lista com relação à sua reatividade (MV/CF), ficando entre o bagaço de maçã da indústria de suco, estudado por Guerrero *et al.* (2016) e o caroço de pêssego (SAFFE *et al.*, 2018), competindo fortemente com resíduos mais conhecidos e utilizados, como a casca de arroz e o bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 9 - Análise imediata de biomassas lignocelulósicas da literatura

Referência	Biomassa	MV (%b.s.)	CF (%b.s.)	CZ (%b.s.)	MV/CF
Saffe <i>et al.</i> (2018)	Caroço de pêssego	84,80	13,90	1,30	6,10
Persson e Yang (2019)	Serragem de madeira	84,40	15,39	0,21	5,48
Alves <i>et al.</i> (2020)	Bagaço de maçã (suco)	80,55	17,66	1,79	4,56
Guerrero <i>et al.</i> (2016)	Bagaço de maçã (suco)	81,32	6,41	3,40	12,68
García (2012)	Casca de arroz	73,20	13,30	13,7	5,50
Alves <i>et al.</i> (2017)	Palha de milho	79,93	14,67	5,4	5,45
Silva <i>et al.</i> (2020)	Bagaço de cana	76,92	15,18	7,9	5,06

Fonte: Autoria própria (2021)

5.1.3 Análise Elementar

Na Tabela 10, encontram-se os dados obtidos para a análise elementar teórica e experimental do BM. Verifica-se que os valores obtidos pelas correlações teóricas estão de acordo com os valores da análise experimental realizada, com uma pequena discrepância para os resultados de C e O.

Tabela 10 - Resultados da análise elementar para o BM

Correlações teóricas			
Elemento	Parikh <i>et al.</i> (2007)	Shen <i>et al.</i> (2010)	Experimental
C (%)	47,17	47,77	41,49
H (%)	5,91	5,87	5,22
O (%)	43,92	43,93	50,19
N (%)	-	-	0,78
S (%)	-	-	0
H/C	1,50	1,47	1,51
O/C	0,70	0,69	0,91

Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com os resultados experimentais apresentados, o BM possui alto teor de C (47,17%), o que contribui positivamente para o valor do PCS desta biomassa. Além disso, a soma dos teores de C, O e H é de 96,90%, constituindo a maior fração da biomassa. Logo, verificam-se baixos teores de S, N e CZ, indesejáveis do ponto de vista do aproveitamento energético. Os teores de S e N estão de acordo com os dados encontrados para a biomassa de bagaço de maçã estudado por Pacioni *et al.* (2016) (S < 0,1% e N = 3%) e também por Guerrero *et al.* (2014, 2016) (S = 0 e N < 1%). As baixas concentrações para esses dois elementos minimizam os problemas associados com a corrosão de equipamentos e emissões de gases poluentes, já que o S e o N reagem com o ar formando SO_x e NO_x.

A razão molar H/C fornece informações a respeito da eficiência do processo de combustão. Quanto maior a razão, menor a emissão de CO₂, favorecendo a combustão. O BM apresentou valor próximo (1,51, razão experimental) ao de outras biomassas muito utilizadas, como a cana-de-açúcar (1,58) (SILVA, 2017), indicativo de menores emissões de CO₂ e maior eficiência energética durante sua conversão. O valor para a razão O/C por sua vez foi de 0,91 (razão experimental), indicando um perfil energético alto para o BM. Os valores obtidos para o BM estão de acordo com

os encontrados por Alves *et al.* (2020), no estudo do bagaço de maçã da indústria de sucos, que obteve valores de 1,58 e 0,60 para as razões de H/C e O/C, respectivamente.

5.1.4 Poder Calorífico

Na Tabela 11, encontram-se os dados obtidos para a análise de poder calorífico (PCS e PCI) da biomassa de BM. O PCS médio obtido para o BM foi de $18,19 \pm 0,02 \text{ MJ kg}^{-1}$, valor muito próximo ao obtido por Pacioni *et al.* (2016) de $17,53 \text{ MJ kg}^{-1}$ e por Alves *et al.* (2020) de $18,72 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o bagaço do suco de maçã. Esses valores estão dentro da faixa de valores reportados para carvões minerais ($16\text{-}34 \text{ MJ kg}^{-1}$) (DOMENICO *et al.*, 2018), mostrando assim o alto potencial de conversão termoquímica de algumas biomassas. O alto valor de PCS também está relacionado às características químicas da biomassa, sendo diretamente associado às composições imediata e elementar: altos teores de C e H e um baixo teor de O, bem como altos valores de MV e CF, ocasionam o aumento do PCS (SILVA *et al.* 2020).

O PCI médio obtido para o BM foi de $14,11 \pm 0,18 \text{ MJ kg}^{-1}$, valor próximo ao obtido por Alves *et al.* (2020) para a mesma biomassa ($16,83 \text{ MJ kg}^{-1}$), demonstrando o potencial bioenergético recuperável do BM.

Tabela 11 - Dados obtidos da análise teórica de poder calorífico superior e inferior para o BM

PCS (MJ kg⁻¹)	
Parikh & Channiwala (2005)	Nhuchhen & Salam (2012)
18,17	18,20
PCI (MJ kg⁻¹)	
Kan & Evans (2016)	Mendeleev (1949)
14,24	13,98

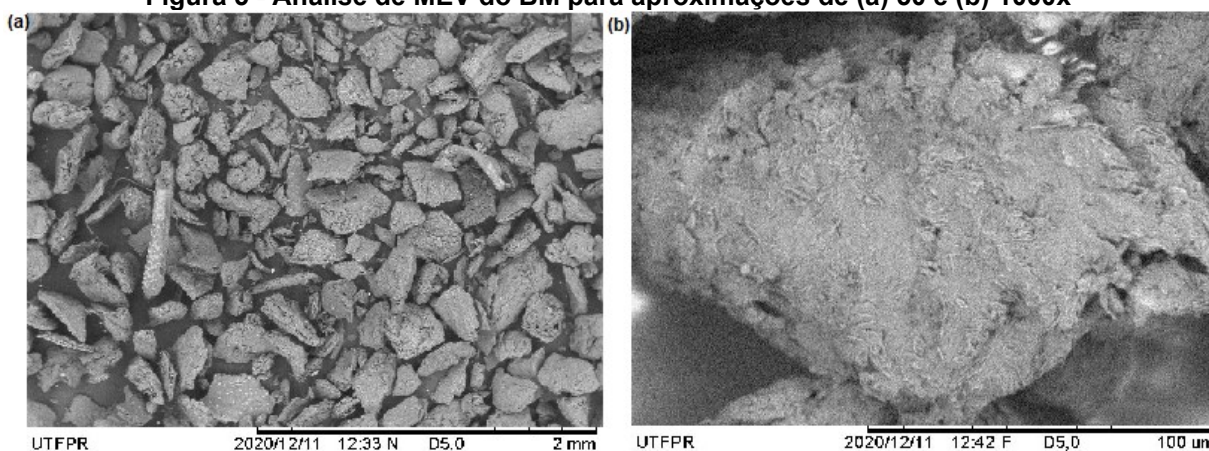
Fonte: A autoria própria (2021)

5.1.5 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Na Figura 5 (a) e (b) são mostrados os resultados da análise de MEV para o BM nas aproximações de 50x e 1000x, respectivamente. Por meio destas imagens, pode-se confirmar a heterogeneidade da biomassa de BM, pois a mesma apresenta diferentes tamanhos e formatos de partículas. Na Figura 5 (b), para uma aproximação de 1000x, pode-se observar melhor a estrutura do BM, contendo uma superfície

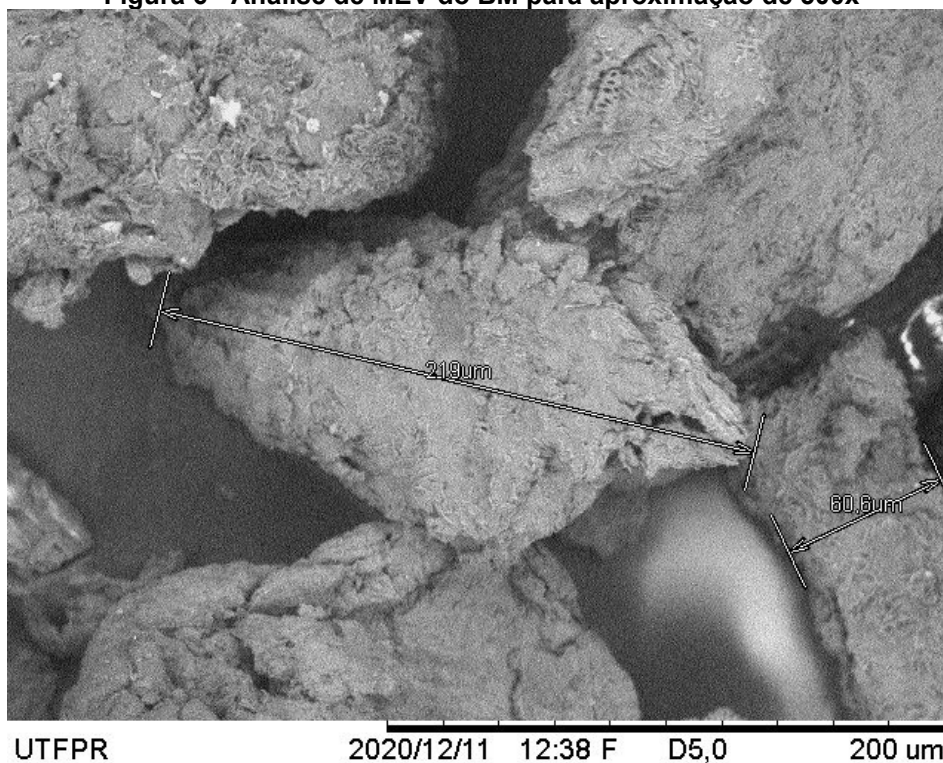
rugosa e fibrosa. Na Figura 6, tem-se a aproximação de 500x a qual mostra a estrutura superficial da biomassa e a medição do tamanho de duas partículas, de 60 μm e 219 μm , inferiores ao tamanho da malha da peneira utilizada no preparo desta amostra ($< 250 \mu\text{m}$). Essas informações mostram que o processo de moagem e peneiramento foi realizado de forma eficiente para o BM. Essas características morfológicas do BM (pequeno tamanho de partícula e superfície rugosa) indicam que o processo de pirólise irá ocorrer de forma mais homogênea e completa devido à sua alta área de contato com o gás, favorecendo os processos de troca mássica e térmica.

Figura 5 - Análise de MEV do BM para aproximações de (a) 50 e (b) 1000x



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais UTFPR (2021)

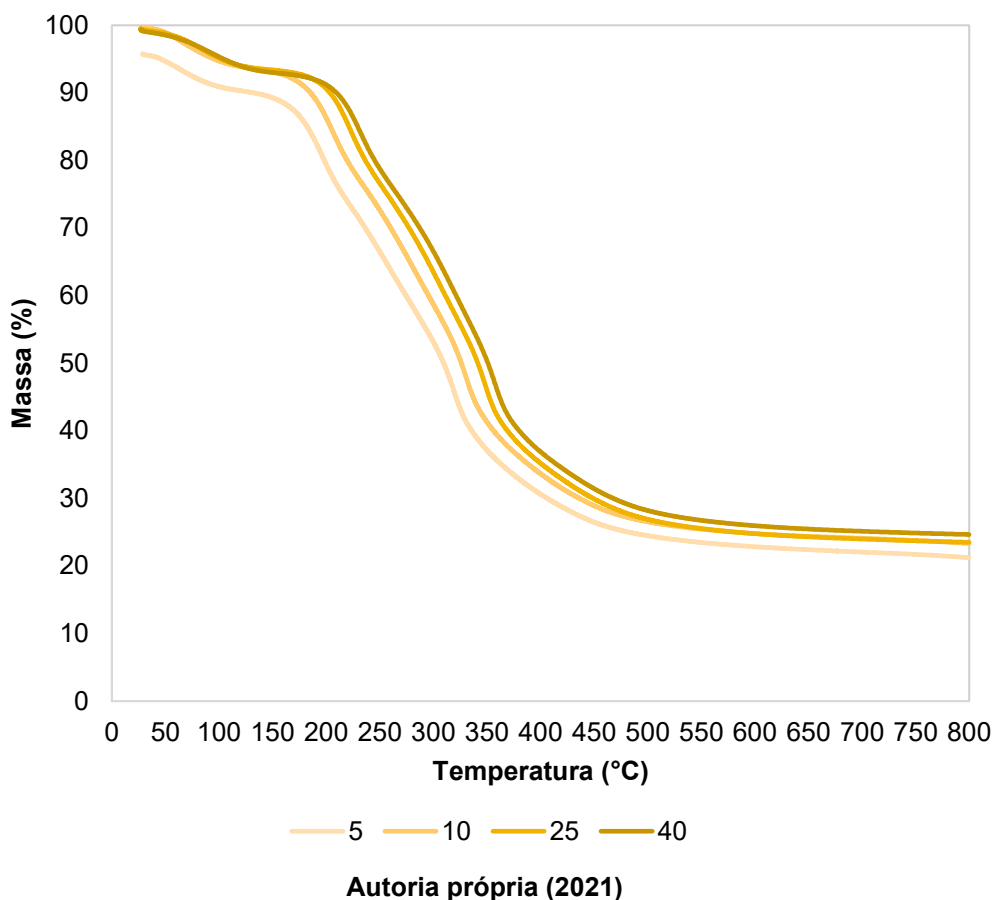
Figura 6 - Análise de MEV do BM para aproximação de 500x



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais UTFPR (2021)

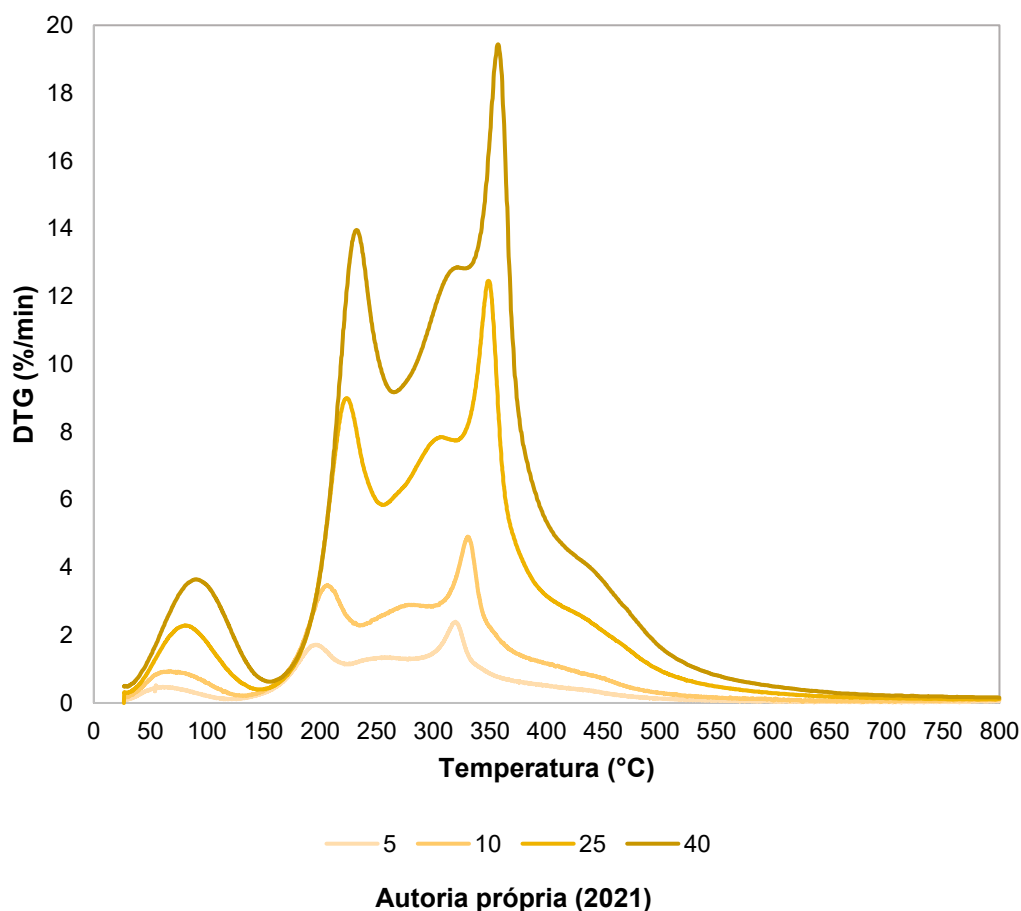
5.2 Análise Termogravimétrica

As curvas obtidas pelos dados de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) para a pirólise do bagaço de maçã em quatro razões de aquecimento estão dispostas nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Na Figura 7, pode-se observar que quanto maior a razão de aquecimento (β), maior é o deslocamento (avanço) da curva de decomposição térmica, que passa a acontecer em temperaturas mais elevadas. O deslocamento da curva está relacionado ao tempo de residência da amostra numa dada temperatura: um tempo maior (para menor β) permite a quebra de ligações químicas mais complexas em uma temperatura menor. Já na Figura 8 verifica-se um aumento nos picos das curvas de DTG com o aumento de β , e, isso ocorre devido à maior quantidade de energia térmica disponível (em um menor tempo) facilitando a troca térmica com as partículas.

Figura 7 - Curvas de TG para a pirólise do BM em quatro razões de aquecimento

Observando os dois gráficos (Figura 7 e 8), verifica-se que existe uma perda de massa inicial, até próximo a 150°C, relacionada à eliminação da umidade residual (inerente) presente no BM. Após esse estágio, a biomassa entra em um segundo evento de perda de massa, composto por diversos picos. Nesse evento ocorre a pirólise propriamente dita, e, os picos encontrados estão relacionados com a liberação de matéria volátil e demais compostos químicos como hemicelulose, celulose e lignina. Após 500°C, ocorre uma diminuição da taxa de reação, não havendo perda de massa significativa relacionada à pirólise (DHYANI E BHASKAR, 2018).

Figura 8 - Curvas de DTG para a pirólise do BM em quatro razões de aquecimento



Segundo Guerrero *et al.* (2014), as faixas de decomposição dos componentes de biomassas lignocelulósicas são as seguintes: celulose entre 277-427°C, hemicelulose entre 197-327°C e lignina entre 277-527°C. De acordo com estas faixas, identifica-se na Figura 8 os seguintes picos principais de perda de massa na pirólise (após 150°C): um pico em 212,62°C (provável quebra da hemicelulose), um pico em 339,40°C (provável quebra da celulose), e, após 400°C, um pico decrescente semelhante à um ombro (já com perda de massa mais lenta) característico da decomposição da lignina. Pode-se observar ainda que a maior perda de massa aconteceu entre as temperaturas de 200 e 400°C. As curvas apresentadas nesse trabalho, são muito semelhantes às encontradas por Da Silva *et al.* (2020) e Guerrero *et al.* (2014), para pirólise de biomassas agroindustriais.

5.3 Análise cinética em única etapa

Segundo a avaliação da análise termogravimétrica feita para o BM, a análise cinética foi realizada na faixa de temperaturas na qual ocorre o processo de pirólise, ou seja, entre 150°C e 500°C. Ainda, a análise foi feita para conversões entre 20% e 80%. Estas faixas foram utilizadas para ambas as análises cinéticas em única etapa e múltiplas etapas.

Conforme já descrito, para o mecanismo de etapa única, os dados experimentais foram ajustados aos métodos isoconversionais integrais de FWO, KAS e STK, e ao método diferencial de FR.

5.3.1 Método diferencial

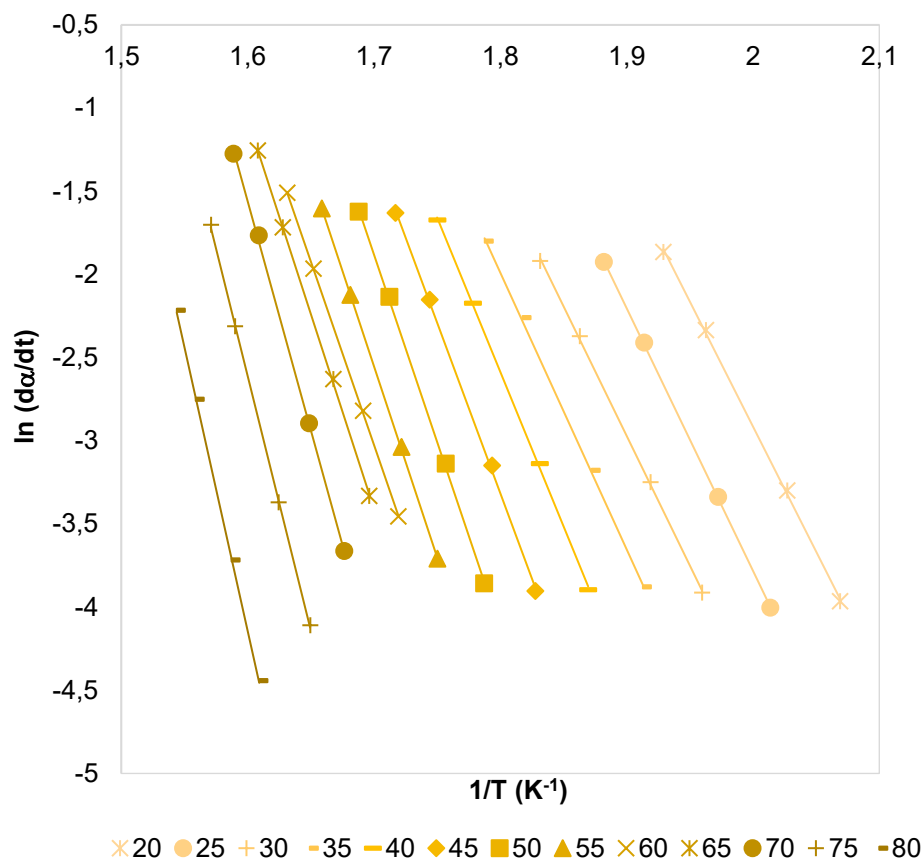
Na Tabela 12 apresentam-se os dados obtidos do ajuste dos dados do TGA ao método isoconversional diferencial de FR. A E_a média obtida por esse modelo foi de $182,44 \pm 49,47$ kJ mol⁻¹, com coeficientes de determinação (R^2) muito próximos de 1, indicando o bom ajuste do método aos dados, que pode ser observado na Figura 9. O alto desvio nos valores de energia de ativação se deve à liberação dos múltiplos compostos presentes na biomassa, os quais apresentam diferentes energias requeridas para sua decomposição.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos pelo ajuste do diferencial de FR aos dados cinéticos da pirólise do bagaço de maçã

Conversão (%)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
20	0,9995	125,00
25	0,9999	131,23
30	0,9996	129,58
35	0,9996	138,30
40	0,9995	154,19
45	0,9993	170,45
50	0,9995	187,31
55	0,9999	191,04
60	0,9999	183,34
65	0,9997	194,79
70	0,9995	228,83
75	0,9998	254,35
80	0,9998	283,36
Média	0,9997	182,44 ± 49,47

Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 9 - Aplicação do modelo de FR aos dados cinéticos da pirólise do BM



Fonte: Autoria própria (2021)

O resultado de E_a obtido para o ajuste pelo método de FR é superior aos valores encontrados na literatura para outras biomassas lignocelulósicas como o bagaço de cana-de-açúcar e o resíduo pinus de reflorestamento, que obtiveram E_a de 137,1 e 155,46 kJ mol⁻¹, respectivamente (SILVA, 2017; 2020). Guerrero *et al.* (2016), encontrou o valor de 197,7 kJ mol⁻¹ para biomassa residual da produção de suco de maçã, valor muito próximo ao obtido para o BM.

5.3.2 Métodos integrais

O ajuste dos dados do TGA aos modelos de FWO, KAS e STK é mostrado nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente. Na Tabela 13 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e também da energia de ativação (E_a) encontrados pelo ajuste dos três modelos. De acordo com estes resultados, a E_a média obtida para os métodos de FWO, KAS e STK, considerando toda a faixa de

conversões, foi de $166,85 \pm 39,67 \text{ kJ mol}^{-1}$, $165,95 \pm 41,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $166,20 \pm 41,03 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Assim como para o modelo diferencial, o elevado desvio nos valores da E_a está relacionado com a liberação dos múltiplos compostos presentes na biomassa. Valores semelhantes foram encontrados em biomassas agroindustriais estudadas por Silva *et al.* (2020) para os dados de pirólise ajustados aos mesmos modelos matemáticos utilizados neste trabalho.

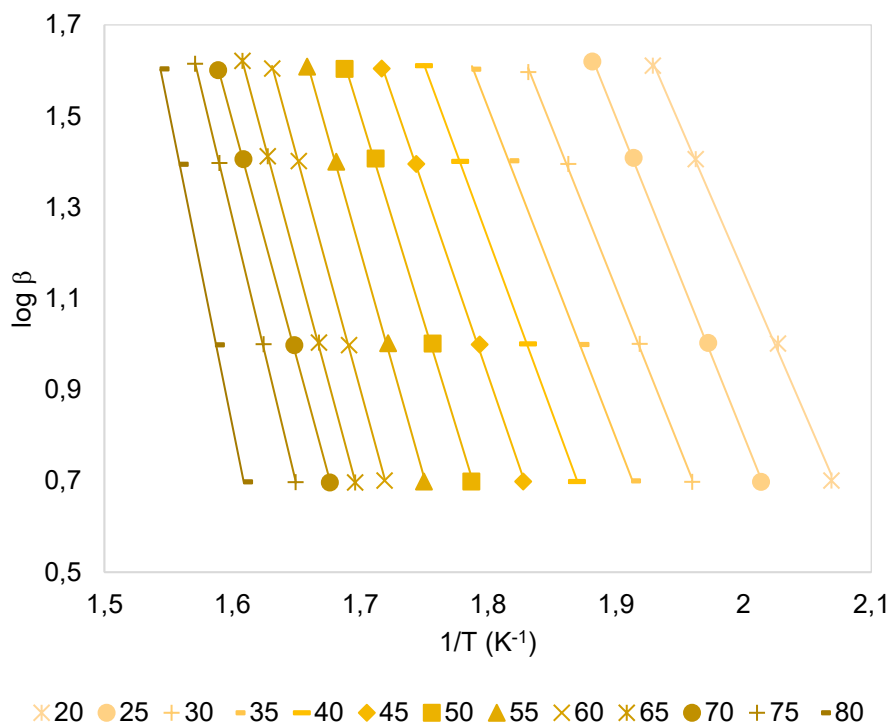
Silva *et al.* (2017) estudaram resíduos de madeiras de reflorestamento como pinus e o eucalipto, utilizando os métodos de FWO, KAS e STK e obtiveram valores de E_a nas faixas de $140\text{-}147 \text{ kJ mol}^{-1}$, $132\text{-}145 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $137\text{-}145 \text{ kJ mol}^{-1}$ para cada método, respectivamente. Guerrero *et al.* (2016) encontraram valores de 137 e 145 kJ mol^{-1} utilizando os métodos de FWO e KAS no estudo do bagaço de maçã proveniente da indústria de sucos.

Tabela 13 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos isoconversionais integrais aos dados cinéticos da pirólise do BM

Conversão (%)	FWO		KAS		STK	
	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
20	0,9989	117,89	0,9987	115,65	0,9988	115,89
25	0,9996	127,13	0,9995	125,14	0,9995	125,38
30	0,9994	127,82	0,9993	125,65	0,9993	125,90
35	0,9997	131,76	0,9997	129,57	0,9997	129,83
40	0,9999	138,67	0,9998	136,63	0,9998	136,89
45	0,9993	148,63	0,9992	146,91	0,9992	147,16
50	0,9987	166,15	0,9985	165,15	0,9985	165,40
55	0,9991	180,94	0,9990	180,51	0,999	180,76
60	0,9997	186,94	0,9997	186,66	0,9997	186,91
65	0,9998	190,07	0,9998	189,82	0,9998	190,06
70	0,9997	188,18	0,9996	187,71	0,9996	187,96
75	0,9999	212,06	0,9998	212,67	0,9998	212,91
80	1	252,79	1	255,27	1	255,49
Média	0,9995	166,85 ± 39,67	0,9994	165,95 ± 41,04	0,9994	166,20 ± 41,03

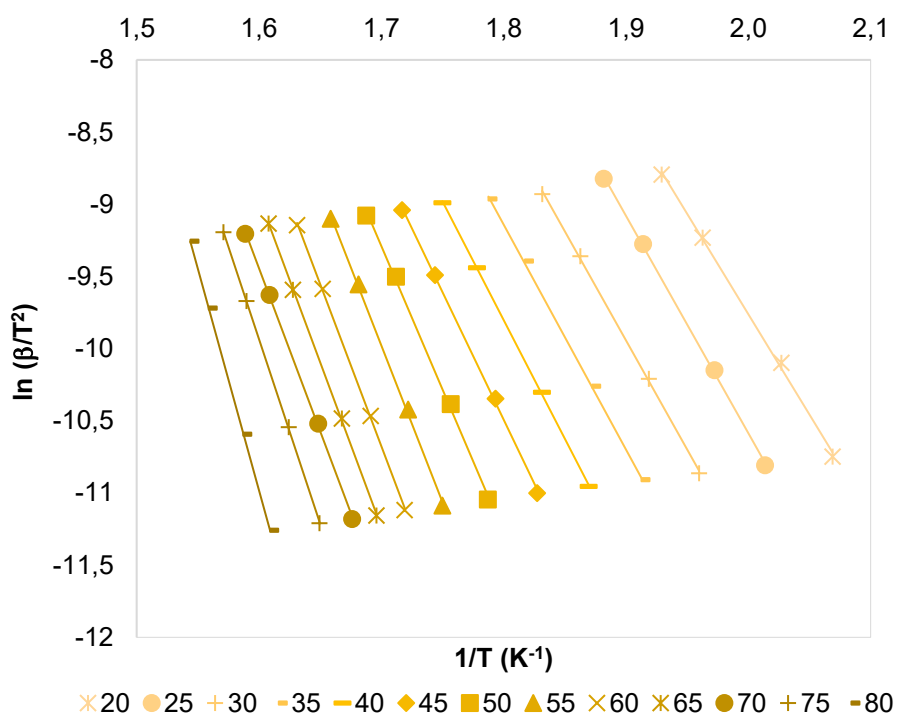
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 10 - Aplicação do modelo de FWO aos dados cinéticos da pirólise do BM



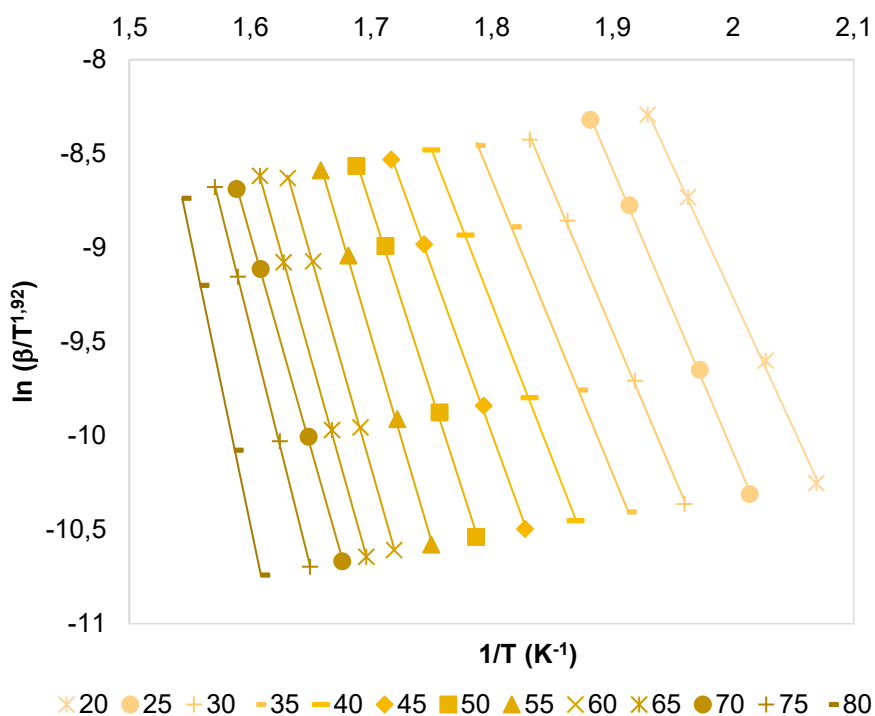
Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 11 - Aplicação do modelo de KAS aos dados cinéticos da pirólise do BM



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 12 - Aplicação do modelo de STK aos dados cinéticos da pirólise do BM



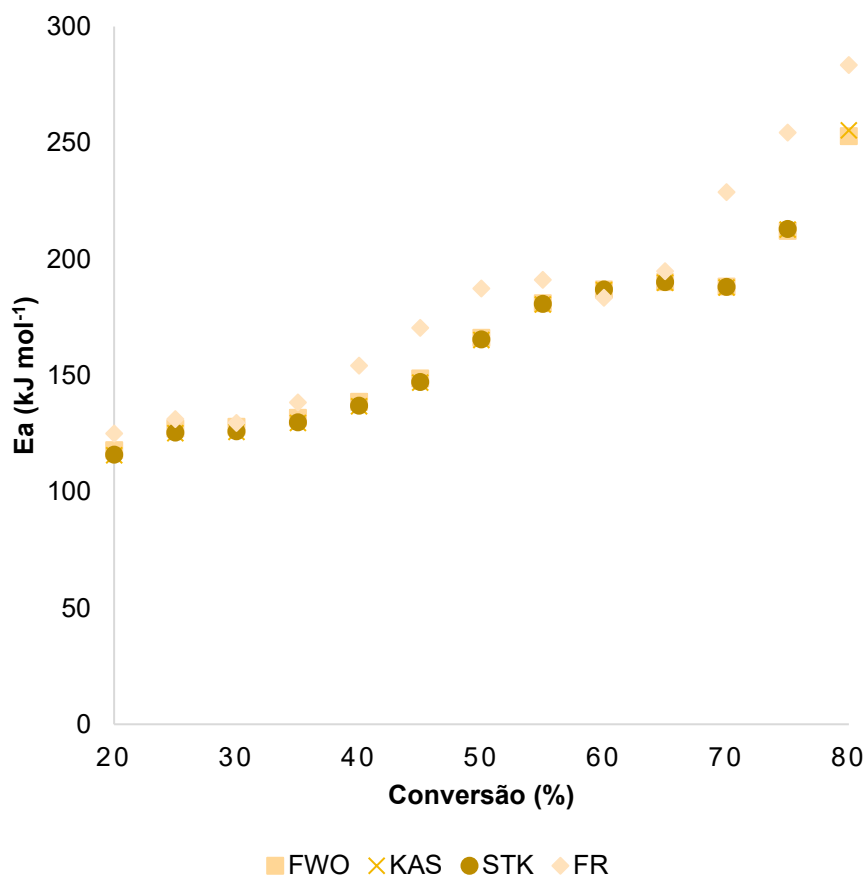
Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando as Tabelas 12 e 13, juntamente com a Figura 13 (disposta a seguir), observa-se que a energia de ativação é altamente dependente da conversão, ou seja, ocorre um aumento dos valores de E_a com o aumento de α , caracterizando que a pirólise desse resíduo ocorre via múltiplas reações, sendo um processo altamente complexo. Esse aumento é justificado pela dificuldade em se quebrar as ligações químicas das moléculas maiores durante as reações de pirólise (como por exemplo, a quebra da lignina que ocorre em temperaturas maiores).

A faixa de conversão utilizada para avaliar a pirólise neste trabalho foi a que apresentou o melhor ajuste aos dados. Para conversões inferiores a 20% e superiores a 80%, os valores de R^2 e E_a , divergiram daqueles obtidos para a faixa intermediária. Este comportamento é geralmente associado à dificuldade de se encontrar métodos matemáticos que se ajustem bem para uma ampla faixa de conversões. Em conversões superiores a 80%, ocorreu um aumento considerável nos valores de E_a para todos os métodos, resultado associado à alta demanda energética para promover a reação. Alguns fatores associados a este fenômeno podem também incluir uma possível mudança de mecanismo reacional, além do efeito de uma camada de cinzas que se forma ao redor das partículas ao final do processo de conversão.

Com relação aos resultados dos coeficientes de correlação (R^2), verifica-se nas Tabelas 12 e 13 que os métodos utilizados se ajustaram muito bem aos dados de pirólise do BM, com valores de R^2 superiores a 0,9987, 0,9985, 0,9985 e 0,9993, para os modelos de FWO, KAS, STK e FR, respectivamente. É importante lembrar que quanto mais próximo de 1 for o R^2 , melhor é o ajuste, indicando que o modelo é adequado para o cálculo dos valores de E_a . Apesar da literatura indicar valores de R^2 para o método de FR menores em comparação aos métodos integrais, nesse trabalho este comportamento não foi verificado.

Figura 13 - Progresso da energia de ativação em função da conversão para os modelos de FWO, KAS, STK e FR



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 14, se encontram os valores médios de R^2 e E_a para cada um dos métodos utilizados nesse trabalho. Os valores obtidos para a pirólise de biomassas lignocelulósicas estudadas por Silva *et al.* (2020) e Guerrero *et al.* (2016), com o ajuste feito pelos mesmos modelos, foram muito semelhantes. Outro ponto a ser avaliado, é que mesmo se tratando de métodos que utilizam abordagens matemáticas diferentes, os valores de energia de ativação são muito semelhantes para os três métodos integrais. Quando comparados ao método diferencial, os métodos integrais utilizados apresentaram menor variação no valor de E_a (SILVA *et al.* 2020).

Tabela 14 - Energia de ativação média para o BM estimada pelos métodos de FWO, KAS, STK e FR

Método	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
FWO	0,9995	166,85 ± 39,67
KAS	0,9994	165,95 ± 41,04
STK	0,9994	166,20 ± 41,03
FR	0,9997	182,44 ± 49,47

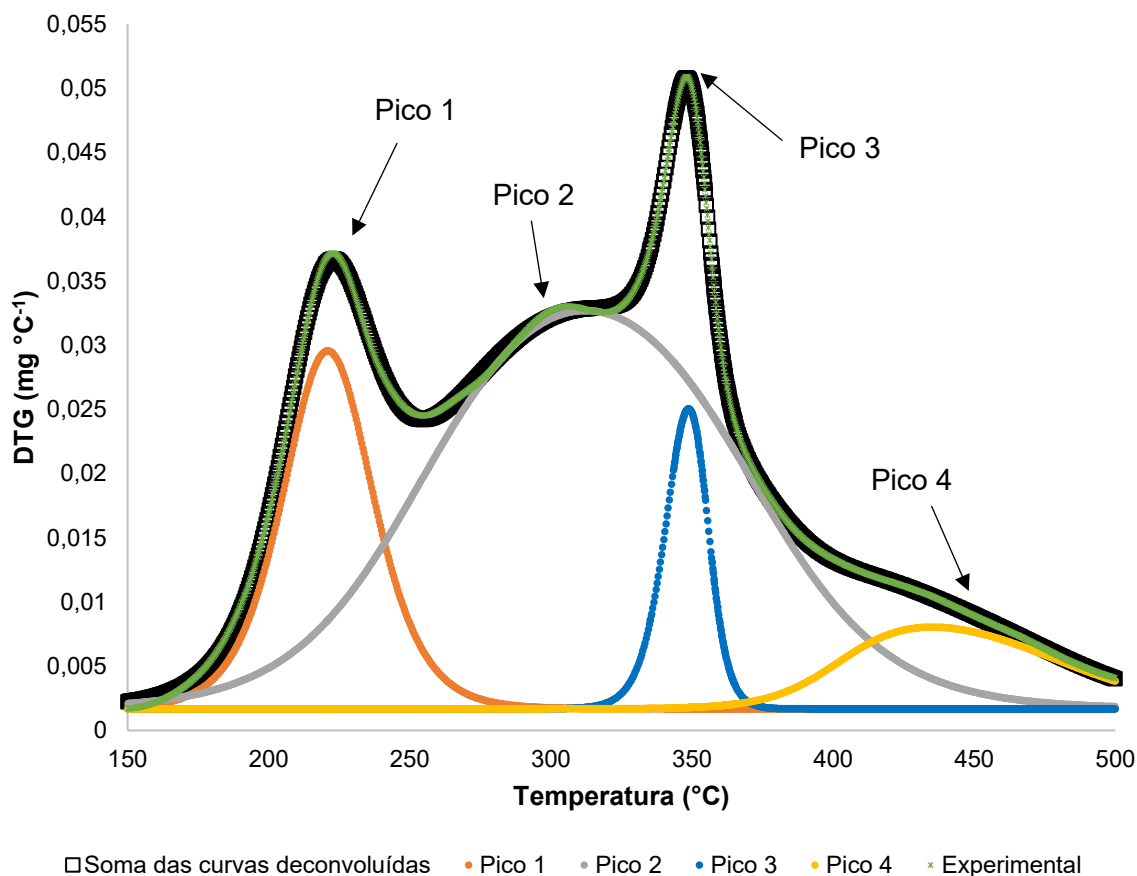
Fonte: Autoria própria (2021)

5.4 Análise cinética em múltiplas etapas

De acordo com a literatura, o uso do mecanismo de única etapa nem sempre fornece os resultados mais adequados ao processo de pirólise, devido principalmente à complexa composição da biomassa (extrativos, hemicelulose, celulose e lignina), conforme já descrito. A mudança de temperatura afeta não somente os processos físico-químicos, bem como a cinética das reações, logo, o mecanismo de etapa única pode não descrever corretamente o comportamento da pirólise.

A deconvolução é um método eficiente de tratamento de dados termogravimétricos que permite a obtenção dos resultados para os pseudo-componentes da biomassa. Logo, nesse trabalho, o estudo da cinética considerando os pseudo-componentes do BM foi avaliado por deconvolução, para três razões de aquecimento, de 5, 10 e 25°C min⁻¹. Na Figura 14 são mostradas as curvas de deconvolução obtidas na razão de aquecimento de 25°C min⁻¹ (comportamento semelhante foi obtido para as demais razões avaliadas). De acordo com as faixas de temperatura definidas pelas curvas de DTG, os picos identificados na Figura 13 podem ser atrelados, sequencialmente, aos seguintes pseudo-componentes: (pico 1) pseudo-extrativos, (pico 2) pseudo-hemicelulose (pico 3), pseudo-celulose e (pico 4) pseudo-lignina.

Figura 14 - Comparação entre as curvas experimentais de DTG e a curva teórica obtida por deconvolução utilizando a função Asym2Sig para a pirólise do BM na razão de aquecimento de 25°C min⁻¹



Fonte: Autoria própria (2021)

Nas Tabelas 15, 16 e 17, são apresentados os parâmetros obtidos pelo ajuste da função Asym2Sig para as razões de aquecimento de 5, 10 e 25°C min⁻¹, respectivamente. De acordo com estes resultados, foram encontrados coeficientes de determinação de 0,9998, para as razões de 5 e 10°C min⁻¹ e de 0,9996, para a razão de 25°C min⁻¹.

Tabela 15 - Dados de deconvolução para a taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹

Parâmetros	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
<i>T</i>	198,40	290,66	320,53	410,40
<i>θ</i>	0,1178	0,0235	0,0492	0,0064
<i>w1</i>	0,0000	132,8588	6,6407	82,1710
<i>w2</i>	13,4095	8,3344	6,7892	7,4034
<i>w3</i>	10,6767	15,5168	3,8695	15,1655

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 16 - Dados de deconvolução para a taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹

Parâmetros	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
<i>T</i>	208,64	297,66	331,16	423,23
<i>θ</i>	0,1053	0,0273	0,0426	0,0064
<i>w1</i>	0,0000	135,1413	8,6238	79,2714
<i>w2</i>	13,6159	14,4168	5,8935	8,6011
<i>w3</i>	8,9934	19,3545	3,8754	15,8381

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 17 - Dados de deconvolução para a taxa de aquecimento de 25°C min⁻¹

Parâmetros	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
<i>T</i>	220,46	312,63	348,79	440,52
<i>θ</i>	0,1112	0,0369	0,0391	0,0079
<i>w1</i>	0,0394	114,6911	10,8236	75,0383
<i>w2</i>	10,5158	23,4697	5,3334	12,5411
<i>w3</i>	10,9329	24,1805	3,6770	22,4549

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 18, apresentam-se os resultados de E_a e R^2 para o ajuste dos dados obtidos da deconvolução dos pseudo-componentes do BM ao método isoconversional integral de STK. A E_a média para obtida para os pseudo-componentes extrativos, hemicelulose, celulose e lignina, foram de $135,84 \pm 8,93$ kJ mol⁻¹, $462,90 \pm 172,03$, $181,67 \pm 9,35$ e $892,98 \pm 95,43$ kJ mol⁻¹, respectivamente.

Primeiro, analisando os erros encontrados, verifica-se maior discrepância nos dados de E_a da pseudo-hemicelulose e pseudo-lignina. Isso ocorre, pois conforme pode ser visto na Figura 14, estes dois componentes se degradam em uma faixa bem mais ampla de temperaturas em comparação aos demais. Quanto maior é a temperatura para degradar um dado componente, geralmente maior é a energia necessária ao processo de degradação.

Verifica-se na Tabela 18 que os valores de E_a obtidos para os pseudo-extrativos e pseudo-celulose estão de acordo com os valores obtidos para biomassas lignocelulósicas da literatura, como o bagaço de cana-de-açúcar, com valores de 130,8 e 136,4 kJ mol⁻¹, para pseudo-extrativos e pseudo-celulose, respectivamente (SILVA *et al.*, 2020).

Por outro lado, os valores obtidos para a pseudo-hemicelulose e pseudo-lignina foram bem superiores aos resultados encontrados em outros trabalhos. Para o bagaço de cana-de-açúcar, os valores de E_a foram de 129,1 kJ mol⁻¹ e 170,7 kJ mol⁻¹, para pseudo-hemicelulose e pseudo-lignina, respectivamente, utilizando deconvolução (SILVA *et al.*, 2020). Da mesma forma, para a casca de cacau foram obtidos os valores de 139,48 kJ mol⁻¹ para pseudo-hemicelulose e de 201,42 kJ mol⁻¹ pseudo-lignina (MUMBACH *et al.*, 2020). Os diferentes valores e E_a

podem estar associados aos diferentes compostos e também características inorgânicas da biomassa (SILVA *et al.*, 2020).

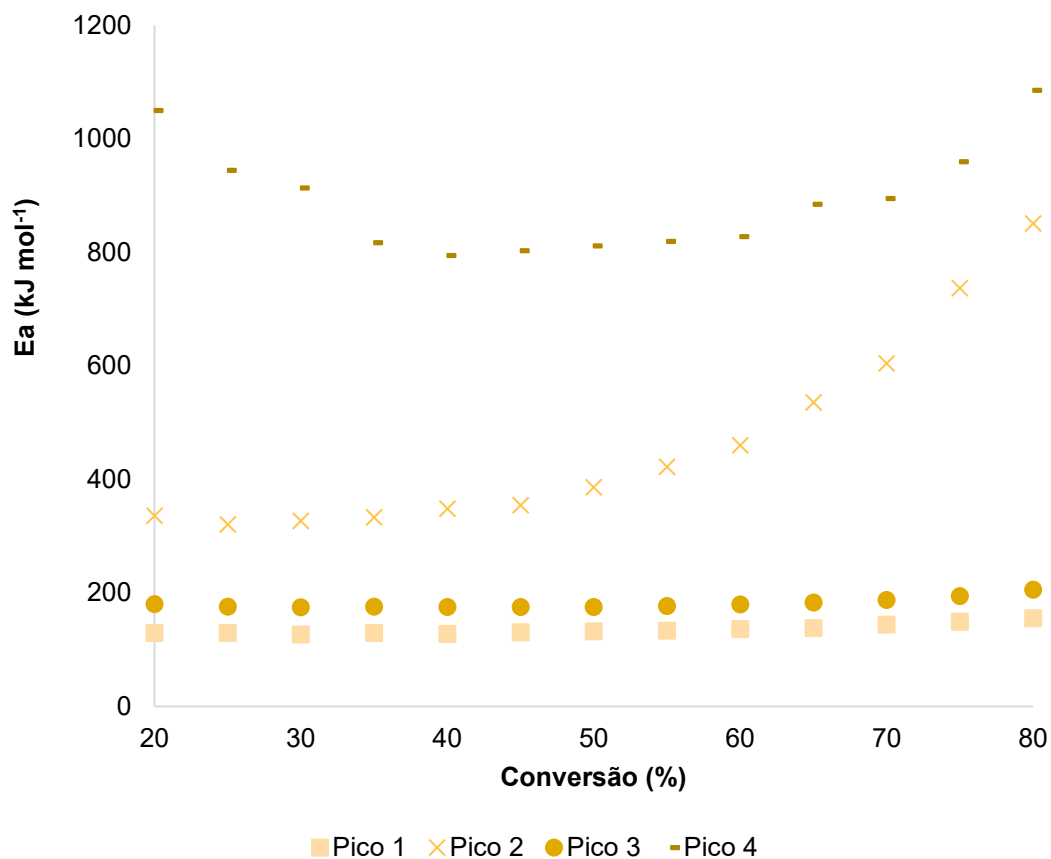
Tabela 18 - Dados para os pseudo-componentes do BM obtidos pelo método isoconversional de STK

Conversão	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
20	0,9591	129,83	0,9774	336,12	0,9945	180,56	0,9650	1050,26
25	0,9654	129,86	0,9819	320,79	0,9952	176,17	0,9756	944,85
30	0,9690	126,93	0,9819	327,07	0,9967	174,84	0,9876	913,68
35	0,9633	129,95	0,9819	333,42	0,9967	175,78	0,9778	817,17
40	0,9740	127,98	0,9736	348,38	0,9964	175,39	0,9877	794,90
45	0,9690	130,84	0,9736	354,50	0,9971	175,32	0,9877	803,11
50	0,9692	132,52	0,9672	386,21	0,9973	175,33	0,9877	811,37
55	0,9689	133,48	0,9591	422,35	0,9975	177,08	0,9877	819,67
60	0,9633	136,62	0,9798	460,33	0,9974	180,00	0,9877	828,01
65	0,9633	137,99	0,9783	535,76	0,9974	183,27	0,9916	885,06
70	0,9591	144,51	0,9703	604,71	0,9973	187,59	0,9916	894,98
75	0,9614	149,71	0,9657	736,89	0,9976	194,48	0,9950	959,91
80	0,9469	155,69	0,9497	851,18	0,9958	205,97	0,9920	1085,80
Média	0,9640	135,84 ± 8,93	0,9736	462,90 ± 172,03	0,9971	181,67 ± 9,35	0,9877	892,98 ± 95,43

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 15 são mostrados os resultados de E_a em função da conversão para cada um dos pseudo-componentes do BM. É possível identificar que o Pico 2 e o Pico 4 são aqueles que possuem as maiores energia de ativação, sendo esses picos relacionados à pseudo-hemicelulose e pseudo-lignina, respectivamente.

Figura 15 - Relação entre E_a e a conversão para o mecanismo de multi-etapas para cada um dos pseudo-componentes



Fonte: Autoria própria (2021)

5.5 Fator pré-exponencial para etapa única

O valor médio do fator pré-exponencial encontrado para o bagaço de maçã foi de $1,51 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$. Valores mais altos indicam uma rápida decomposição (ALVES *et al.*, 2020). A Tabela 19 apresenta os valores de A encontrados para cada uma das razões de aquecimento, bem como o pico máximo de temperatura observado na DTG. Valores de A maiores que 10^9 min^{-1} são um indício de que a conversão do processo de pirólise está acontecendo na forma de reação química relativamente uniforme e mais simples.

Os valores obtidos são superiores aos de outras biomassas lignocelulósicas. O fator pré-exponencial obtido para o bagaço de cana-de-açúcar foi de $4,73 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ (SILVA *et al.*, 2020). Para os resíduos de madeira de reflorestamento, estudados por Silva *et al.* (2017), os valores de A para o pinus e o eucalipto foram de $4,64 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ e $1,37 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$.

Tabela 19 - Dados de fator pré-exponencial para cada umas das taxas de aquecimento estudadas para o mecanismo de etapa única

β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	T_m (K)	A (min^{-1})	$\ln A$ ($\ln(\text{min}^{-1})$)
5	592,64	$1,75 \cdot 10^{16}$	37,40
10	603,55	$1,68 \cdot 10^{16}$	37,36
25	621,41	$1,34 \cdot 10^{16}$	37,13
40	630,11	$1,25 \cdot 10^{16}$	37,07

Fonte: Autoria própria (2021)

Como citado anteriormente, o fator pré-exponencial nos indica o número de colisões que ocorrem, estando diretamente associado a necessidade de energia do sistema para que as reações químicas aconteçam. Logo, para o BM existe uma maior necessidade de energia para geração do complexo ativado e geração de produtos.

5.6 Fator pré-exponencial para múltiplas etapas

Os valores de fator pré-exponencial encontrados para o mecanismo de etapas múltiplas estão apresentados na Tabela 18. Para os pseudo-componentes extrativos, hemicelulose, celulose e lignina, os valores médios de A e de $\ln A$, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 20 - Fator pré exponencial para pseudo-componentes do BM em diferentes razões de aquecimento

	5			10			25		
	T_m (K)	A (min^{-1})	$\ln A$ ($\ln(\text{min}^{-1})$)	T_m (K)	A (min^{-1})	$\ln A$ ($\ln(\text{min}^{-1})$)	T_m (K)	A (min^{-1})	$\ln A$ ($\ln(\text{min}^{-1})$)
Pico 1	471,55	$4,1 \cdot 10^{14}$	33,65	481,79	$3,76 \cdot 10^{14}$	33,56	493,61	$3,98 \cdot 10^{14}$	33,62
Pico 2	563,81	$6,76 \cdot 10^{42}$	98,62	570,81	$3,93 \cdot 10^{42}$	98,08	585,78	$7,71 \cdot 10^{41}$	96,45
Pico 3	593,68	$3 \cdot 10^{15}$	35,64	604,31	$3,03 \cdot 10^{15}$	35,65	621,94	$2,56 \cdot 10^{15}$	35,48
Pico 4	683,55	$2 \cdot 10^{68}$	157,27	696,38	$2,14 \cdot 10^{67}$	155,03	713,67	$1,21 \cdot 10^{66}$	152,16

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 21 - Fator pré-exponencial médio para cada um dos pseudo-componentes do BM

	A (min^{-1})	$\ln A$ ($\ln(\text{min}^{-1})$)
Pico 1	$3,95 \cdot 10^{14}$	$33,61 \pm 0,04$
Pico 2	$3,82 \cdot 10^{42}$	$97,71 \pm 1,13$
Pico 3	$2,86 \cdot 10^{15}$	$35,59 \pm 0,09$
Pico 4	$7,43 \cdot 10^{67}$	$154,82 \pm 2,56$

Fonte: Autoria própria (2021)

Os dados obtidos para o fator pré-exponencial do BM avaliado em multi-etapas é superior aos valores obtidos na literatura para outras biomassas

semelhantes, como a casca de cacau que teve valores de A de $2,74 \cdot 10^{11}$, $1,49 \cdot 10^{13}$, $4,05 \cdot 10^{12}$ e $2,26 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-extrativos, pseudo-hemicelulose, pseudo-celulose e pseudo-lignina (MUMBACH *et al.*, 2020). O bagaço de cana-de-açúcar, estudado por Silva *et al.* (2020), resultou em valores de A de $4,00 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-extrativos, $5,48 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-hemicelulose, $5,32 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-celulose e $5,41 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$ para pseudo-lignina. Apesar de superiores, os valores para pseudo-extrativos e pseudo-celulose do BM são mais próximos aos dados encontrados na literatura.

6 CONCLUSÃO

Visando o estabelecimento do resíduo do vinagre de maçã como matéria-prima bioenergética, suas propriedades físico-químicas e as características de pirólise (comportamento da decomposição térmica e parâmetros cinéticos) foram determinadas e discutidas.

De acordo com a caracterização físico-química, o bagaço de maçã parece ser uma matéria-prima adequada para a produção de bioenergia com considerável PCS ($\sim 18,19 \text{ MJ kg}^{-1}$), alto teor de matéria volátil ($\sim 82,0\%$ em peso) e baixos teores de enxofre ($< 0,01\%$ em peso) e nitrogênio ($< 0,8\%$ em peso). A energia de ativação média da pirólise de bagaço de maçã foi estimada a partir dos métodos isoconversionais FR, FWO, KAS e STK como 182,44, 166,82, 165,95 e 166,20 kJ mol^{-1} , respectivamente, dentro da faixa de conversão de $0,20 < \alpha < 0,80$ para abordagem cinética de única etapa. Os valores do fator pré-exponencial obtidos a partir do método de Kissinger apresentaram uma ordem de magnitude $> 10^9 \text{ min}^{-1}$ indicando uma via de reação química relativamente uniforme e mais simples.

A cinética da pirólise em múltiplas etapas resultou em parâmetros cinéticos mais próximos da literatura para os pseudo-componentes extrativos e celulose, porém, no caso dos pseudo-componentes hemicelulose e lignina, os valores foram superiores. Contudo, de modo geral, os parâmetros cinéticos determinados para a pirólise do bagaço de maçã estão de acordo com outras matérias-primas utilizadas na prática para a geração de bioenergia.

A modelagem do comportamento da decomposição térmica do BM feita por deconvolução foi bem-sucedida quando se avalia os valores de R^2 , que foram superiores a 0,99. Por meio destes cálculos, foi possível identificar quatro reações independentes, com a liberação dos compostos denominados de pseudo-extrativos, pseudo-hemicelulose, pseudo-celulose e pseudo-lignina.

Associados aos resultados de caracterização físico-química, quando comparados à literatura, os resultados advindos desde trabalho indicam que o bagaço de maçã possui potencial de aplicação em processos de conversão para produção de bioenergia.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO. Brasília: Quantidade de água. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/aguas-no-brasil/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>. Acesso em: 15 abr. 2021.
- AKAHIRA, T.; Sunose, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Research Report of Chiba Institute of Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- ALVES, J. L. F. et al. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 168–183, 2019.
- ALVES, J. L. F. et al. Lignocellulosic Residues from the Brazilian Juice Processing Industry as Novel Sustainable Sources for Bioenergy Production: Preliminary Assessment Using Physicochemical Characteristics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1939–1948, 2020.
- ASTM E698-18: *Kinetic parameters for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method*; ASTM International, West Conshohocken, pp 1–9.
- ASTM E873-82: *Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM E873-82: *Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.
- BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. 2. ed. San Diego: [s.n.], 2013.
- BRASIL, M. DE M. E E. S. DE P. E D. E. Resenha Energética Brasileira Ano Base 2019. **Resenha energética brasileira ano base 2019**, p. 32, 2020.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.
- CAETANO, R. COP26: empresas comemoram acordo histórico, mas cobram medidas do governo. Exame, 13 de nov. de 2021. Disponível em: <https://exame.com/negocios/cop26-empresas-comemoram-acordo-historico-mas-cobram-medidas-do-governo/>. Acesso em: 28/11/2021.
- CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. October 2016, p. 309–322, 2017.
- CARVALHO, V. S. DE. **Estudo da cinética da pirólise da cana energia da espécie *Saccharum robustum* Linnaeus mediante análise termogravimétrica.** [s.l.]

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Engenharia Química, 2017.

CEN/TS 14774-1:2004. *European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for the determination of moisture content (English Version)*. August, 2004.

CEN/TS 14775:2004. *European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of ash content (English Version)*. August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. *European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version)*. December, 2005.

CORDERO, T. et al. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, v. 80, n. 11, p. 1567–1571, 2001.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018.

DOYLE. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. **Applied Polymer Science**, v. VI, n. 24, p. 639–642, 1962.

DOMENICO, M. D., Collazzo, G. C., Pacioni, T. R., José, H. J., & Moreira, R. F. P. M. Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–11, 2018.

EPE. Balanço Energético Nacional 2020: Relatório síntese, ano base 2019. **Empresa de Pesquisa Energética**, p. 73, 2020.

EVCAN, E.; TARI, C. Production of bioethanol from apple pomace by using cocultures: Conversion of agro-industrial waste to value added product. **Energy**, v. 88, p. 775–782, 2015.

FLYNN, J. H.; Wall, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 70A, v. 6, p. 487-523, 1966.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Tradução de Verônica Calado e Evaristo C Biscaia. 4^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry . Application to a Phenolic Plastic. **Journal of Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 1964.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012. EPE. National Energy Plan 2050. p. 1–232, 2020.

GUERRERO, M. R. B. et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16619–16627, 2014.

HAYES, D. J. M. **Biomass Composition and Its Relevance to Biorefining**. [s.l.] © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved., 2013. v. #volume#

KHAWAM, A. Application of solid-state kinetics to desolvation reactions. 2007. 350 f. Tese (Doutorado em Filosofia): University of Iowa, Iowa City, 2007

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal. **Analysis Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217-221, 1956.

LO, S. L. et al. Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Energy Procedia**, v. 105, p. 41–46, 2017.

MENDELEEV, D. **Sochineniya (Collection of Works)**, Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1949.

MUMBACH, G. D. et al. Prospecting pecan nutshell pyrolysis as a source of bioenergy and bio-based chemicals using multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameters estimation, and Py-GC/MS analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153. 2022

MUMBACH, G. D. et al. Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

MUMBACH, G. D. et al. Thermal investigation of plastic solid waste pyrolysis via the deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime and pyrolytic oil composition for clean energy recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 200. 2019.

NHUCHHEN, D. R.; ABDUL SALAM, P. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**, v. 99, p. 55–63, 2012.

OZAWA, T.. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38(11), p. 1881–1886, 1965.

ONU, BRASIL. Guia para a COP26: O que é preciso saber sobre o maior evento climático do mundo. Nações Unidas Brasil, Brasília - DF, 01 de nov. de 2021. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/156377-guia-para-cop26-o-que-e-preciso-saber-sobre-o-maior-evento-climatico-do-mundo>. Acesso em: 28/11/2021.

Origin(Pro) *Learning Edition*, Version 2021b. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

PARIKH, J., Channiwala, S. A., & Ghosal, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86(12-13), p. 1710–1719, 2007.

PARIKH, J., Channiwala, S., & Ghosal, G. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84(5), p. 487–494, 2005.

PLANO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Brasília: [s. n.], 2012-. Disponível em: https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021.

Política Nacional de Biocombustíveis – RenovaBio, Lei nº 13. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 26 dez, 2017.

PROTÁSIO et. al. Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production : Characterization and Comparasion with Fossil Fuels. **BioResources**, v. 8, p. 1166-1185, 2013.

ROVERE, E. L.L, O Brasil e a COP-21. In: VICENTE, M. (Org.). Cadernos Adenauer xvii, nº 2. Mudanças climáticas: o desafio do século. Rio de Janeiro: Fundação Konrad Adenauer, agosto 2016, p 7-8.

SAFFE, A., Fernandez, A., Mazza, G., & Rodriguez, R. Prediction of regional agro-industrial wastes characteristics by thermogravimetric analysis to obtain bioenergy using thermal process. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 37, 2018.

SANTOS, V. O. *et al.* Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**, v. 12, n. August, p. 100553, 2020.

SHEN, J. et al. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 983–987, 2010.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005.

SILVA, J. C. G., *et al.* Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112653. 2020.

SILVA, J. C. G., ALVES, J. L. F., GALDINO, W. V. de A., ANDERSEN, S. L. F., & de SENA, R. F. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. **Waste Management**, V. 72, p. 265–273. 2017.

SILVA, Jean Constantino Gomes da. Estudos dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. 2017. Dissertação de Mestrado (Doutorado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, [S. l.], 2017.

SINGH, S. et al. Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics, and thermodynamic analysis. **Science of The Total Environment**, v. 783, p. 147004, 2021.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods.

Thermochimica Acta, v. 404, n. 1–2, p. 163–176, 2003.

TORRES, R. R. **Ciências ambientais para engenharia**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2014.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1–19, 2011.

WEN, Y. et al. Synergistic effect of the co-pyrolysis of cardboard and polyethylene: A kinetic and thermodynamic study. **Energy**. v. 229, 2021.